



# Färbereichemische Untersuchungen.

Anleitung zur Untersuchung und Bewertung  
der wichtigsten Färberei-, Bleicherei-, Druckerei-  
und Appretur-Materialien.

Von

**Dr. Paul Heermann.**

Zweite, erweiterte und umgearbeitete Auflage.

Mit 5 Textfiguren und 3 Tafeln.



**Berlin.**

**Verlag von Julius Springer.**

1907.

1849

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung  
in fremde Sprachen, vorbehalten.

## Vorwort zur zweiten Auflage.

Vorliegende Neubearbeitung hat mir Gelegenheit geboten, durchgreifende Änderungen in der Anordnung des Stoffes und notwendig gewordene Erweiterungen und Vervollständigungen der ersten Auflage vorzunehmen. Erstere bestehen hauptsächlich in der Gruppierung der Salze, nicht wie bisher nach den zugehörigen Säuren, sondern nach den Basen und sind nicht zum geringsten der Anregung der Industriellen Gesellschaft zu Mülhausen zu verdanken. Die absolut konsequente Durchführung dieses Systems ist aus Zweckmäßigkeitsgründen an einigen Punkten durchbrochen worden; so sind beispielsweise die Seifen nicht unter Alkalisalzen, die Gerbstoffe nicht unter Säuren, sondern in besonderen Kapiteln behandelt worden.

Was die Stoffeweiterung betrifft, so sind einige Abschnitte wie „Wasser“ vertieft, andere Kapitel wie „Fette und Öle“, sowie eine Anzahl technischer Drogen wie Ameisensäure, Monopseife, Diastafor u. a. m., die in der Zwischenzeit auf dem Markte erschienen sind oder an Bedeutung gewonnen haben, neu aufgenommen worden. Die Tabellen und mikroskopischen Tafeln sind revidiert und zum Teil erweitert und vervollständigt worden.

Das in der Zwischenzeit von mir herausgegebene Buch „Koloristische und textilchemische Untersuchungen“ bildet mit vorliegendem Bande zusammen gewissermaßen ein Ganzes. Dieser behandelt die Untersuchung der Drogen, der Rohfasern und des Wassers, jenes – die Prüfung der Farbstoffe und der gefärbten und veredelten Faser. Ich gebe mich der angenehmen Hoffnung hin, daß auch vorliegende Neubearbeitung ihre Freunde



finden und dem Textilchemiker und -Techniker, sowie dem Handelschemiker eine verlässliche Stütze sein möge.

Allen den Fachgenossen und Firmen, die mich mit Angaben über ihre Erfahrungen, Arbeitsmethoden und Spezialartikel unterstützt haben, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Krefeld, Oktober 1907.

**Der Verfasser.**

# Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
<b>Allgemeiner Teil.</b>	
Indikatoren . . . . .	1
Titrierte Lösungen und Ursubstanzen . . . . .	6
Häufig gebrauchte Lösungen, Spezialreagenzien, Spezialreaktionen	12
<b>Gespinnstfasern.</b>	
Chemischer Nachweis, Unterscheidung, qualitative Trennung von Gespinnstfasern . . . . .	19
Pinchons Untersuchungstabelle . . . . .	27
Quantitative Fasertrennungen . . . . .	28
Kunstwolle . . . . .	32
Mikroskopische Untersuchung der Gespinnstfasern . . . . .	33
<b>Wasser.</b>	
Organische Substanz, Chlor, Salpetersäure, Colorimetrische Sal- petersäurebestimmung, Colorimetrische Ammoniakbestimmung, Colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure, Colorime- trische Eisenbestimmung, Colorimetrische Schwefelsäurebe- stimmung, Gebundene Kohlensäure, Freie Kohlensäure, Wasser- korrektur, Kieselsäure, Eisen, Tonerde, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Gruppierung der analytischen Befunde zu Salzen	36
Härte des Wassers, Gewichtsanalytische Methode, Seifentitration, Verfahren von Wartha und Pfeifer . . . . .	49
Wasserreinigung, Grenzen der Wasserreinigung, Beurteilung eines Speisewassers, Antikesselsteinmittel, Technischer Brauchbarkeits- versuch . . . . .	56
Abwasser . . . . .	65
<b>Säuren.</b>	
Schwefelsäure . . . . .	68
Rauchende Schwefelsäure . . . . .	75
Salzsäure . . . . .	76
Salpetersäure . . . . .	81
Schweflige Säure . . . . .	

## VIII

## Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Arsenige Säure . . . . .	93
Essigsäure . . . . .	94
Essigsprit und Essig . . . . .	99
Ameisensäure . . . . .	103
Oxalsäure . . . . .	108
Weinsäure . . . . .	110
Milchsäure . . . . .	113
Citronensäure und Citronensaft . . . . .	116
<b>Ammoniak und Ammoniakverbindungen.</b>	
Ammoniak . . . . .	120
Ammoniaksalze: Ammoniumsulfat, Chlorammonium, Kohlen- saurer Ammonium, Essigsaurer Ammonium, Oxalsaurer Ammo- nium, Rhodanammonium, Vanadinsaurer Ammonium, Am- moniumpersulfat, Ammoniumbisulfat, Ammoniumhydrosulfat, Ammoniumphosphat, Ferrocyanammonium, Ammonium- tartrat, Ammoniumformiat . . . . .	123
<b>Natriumverbindungen.</b>	
Ätznatron, Natronlauge, Natriumsuperoxyd, Kochsalz, Glaubersalz, Natriumbisulfat, Soda, Natriumbicarbonat, Natriumbisulfat, Natriumthiosulfat, Natriumhydrosulfat, Schwefelnatrium, Chlor- saurer Natrium, Unterchlorigsaurer Natrium, Bleichflüssig- keiten, Natriumnitrit, Natriumphosphat, Wasserglas, Borax, Natriumwolframat, Natriumarsenat, Essigsaurer Natrium, Ameisensaurer Natrium, Citronensaurer Natrium . . . . .	131
<b>Kaliumverbindungen.</b>	
Ätzkali, Pottasche, Chlorsaurer Kali, Bromsaurer Kali, Über- mangansaurer Kali, Rhodankalium, Ferrocyankalium (Ferro- cyannatrium), Ferrieyankalium, Lactolin, Weinstein . . . . .	175
<b>Magnesiumverbindungen.</b>	
Magnesiumoxyd, Chlormagnesium, Schwefelsaurer Magnesia, Sal- petersaurer Magnesia, Kohlensaurer Magnesia, Magnesiumhypo- chlorit, Essigsaurer Magnesia . . . . .	190
<b>Calciumverbindungen.</b>	
Ätzkalk, Kohlensaurer Kalk, Calciumsulfat, Chlorkalk, Essigsaurer Kalk, Ameisensaurer Kalk, Milchsaurer Kalk, Rhodancalcium, Calciumsulfoglycerat, Bleisaurer Kalk, Chlorealcium . . . . .	193
<b>Bariumverbindungen.</b>	
Chlorbarium, Schwefelsaurer Barium, Chlorsaurer Baryt, Unter- chlorigsaurer Baryt, Chromsaurer Baryt, Bariumsuperoxyd . . . . .	205

<b>Aluminium- oder Tonerdeverbindungen.</b>	Seite
Tonerdehydrat, Kohlensaures Alkalialuminat, Schwefelsaure Tonerde, Alaune, Essigsäure Tonerde, Ameisensäure Tonerde, Chloraluminium, Tonerdebisulfit, Unterchlorigsaure Tonerde, Chlorsaure Tonerde, Salpetersaure Tonerde, Rhodantonerde, Natronaluminat, Aluminiumthiosulfat, -Arsenat, -Tartrat, -Oxalat, -Sacharat, Ton, Kaolin, China-clay . . . . .	206
<b>Chromverbindungen.</b>	
Schwefelsaures Chrom, Chromalaun, Chromchlorid, Fluorchrom, Chrombisulfit, Chromacetat, Chromformiat, Rhodanchrom, Chromnitrat, Salpeteressigsäures Chrom, Chlorsaures Chrom, Chromsaures Chromoxyd, Chromoxydnatron, Chrom-Ammoniumsulfid, Chromoxalat, Chromlactat, Chromtartrat, Kaliumbichromat, Natriumbichromat, Technische Prüfung der Chrombeizen . . . . .	220
<b>Eisenverbindungen.</b>	
Eisenvitriol, Basisches Ferrisulfat, Eisenammoniakalaun, Eisenkialaun, Eisenchlorid, Eisennitrat, Essigsäures Eisen, Holzessigsäures Eisen . . . . .	234
<b>Zinkstaub und Zinkverbindungen.</b>	
Zinkstaub, Zinkvitriol, Chlorzink, Zinkacetat, Zinkbisulfit, Zinkhypochlorit, Zinknitrat, Zinkoxydnatrium, Milchsäures Zink, Ferrocyanzink, Zinkweiß . . . . .	243
<b>Kupferverbindungen.</b>	
Kupfervitriol, Kupferchlorid, Essigsäures Kupfer, Kupfernitrat, Schwefelkupfer, Rhodankupfer, Schwefellessigsäures Kupfer, Säures weinsaures Kupfer, Chlorsaures Kupfer, Chromsaures Kupfer . . . . .	248
<b>Bleiverbindungen.</b>	
Bleizucker, Bleiessig, Salpetersäures Blei, Schwefelsäures Blei, Chromsaures Blei, Basisch chromsaures Blei, Überbleisäures Kali, Bleisäures Natron, Bleisaurer Kalk . . . . .	253
<b>Zinnverbindungen.</b>	
Zinnsalz, Chlorzinn, Zinnsolutionen, Zinnsäures Natron, Essigsäures Zinnoxidul, Oxalsäures Zinn, Milchsäures Zinn, Rhodanzinn, Zinnoxidulhydrat, Zinnoxidulnatron . . . . .	255
<b>Antimonverbindungen.</b>	
Antimonoxyd, Brechweinstein, Brechweinstein-Ersatzmittel . . . . .	265

# X

## Inhalts-Verzeichnis.

<b>Seltener angewandte Metallsalze.</b>	Seite
Manganchlorür, Mangansulfat, Manganacetat; Nickelsulfat, Nickelammonsulfat, Nickelammonchlorid, Nickelacetat; Kobaltvitriol, Kobaltacetat; Cadmiumsulfat; Uransulfat, Urannitrat, Uranacetat; Molybdänsaures Ammoniak; Titanchlorür, Titansulfat, Titanchlorid, Titanoxalate, Titansäure, Titanlactat; Seltene Erdmetalle . . . . .	270
<b>Verschiedene Verbindungen.</b>	
Wasserstoffsperoxyd . . . . .	273
Glycerin . . . . .	275
Anilinöl und Anilinsalz . . . . .	278
Formaldehyd, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Acetin, Solutionsäther, Terpentin . . . . .	281
<b>Gerbstoffe.</b>	
Qualitative Gerbstoffunterscheidungen, Tannin, Gerbstoffbestimmungsmethoden (Chamäleonmethode, Hautpulvermethode, Methylenblaumethode), Säurebestimmung in Gerbebrühen, Technische Versuche . . . . .	284
<b>Fette und Öle.</b>	
Wassergehalt, Fettgehalt, Nichtfettgehalt, Säurezahl, Verseifungszahl, Ätherzahl, Reichert-Meißsche Zahl, Hehnersche Zahl, Acetylzahl, Neutralisationszahl, Jodzahl, Neutralfett, Unverseifbare Bestandteile, Harzsäuren, Farbenreaktionen . . . . .	295
<b>Seifen.</b>	
Wassergehalt, Fettsäuregehalt, Gesamtalkali, Kochsalz, Freies Alkali, Kohlensaures Alkali, Unverseiftes Fett, Freie Fettsäuren, Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren . . . . .	301
Paraseife, Softenings, Bastseife . . . . .	307
<b>Türkischrotöle, Sulfionierte Öle.</b>	
Wassergehalt, Gesamtfettsäuren, Neutralfett, Sulfionierte Fettsäuren, Sulfat, Gesamtalkali, Ammoniak- und Natronbase, Natur des Öles . . . . .	308
Monopoleife, Monopoleifenöl, Tetrapol . . . . .	311
<b>Verdickungsmittel.</b>	
Stärke, Ozonstärke, Mehle, Dextrin und Dextrinierungsprodukte, Glykose, Traubenzucker, Arabisches Gummi, Senegalgummi, Tragant, Pflanzenschleime, Leim und Gelatine, Albumin, Casein, Diastafor . . . . .	314
Schlichte- und Appreturmassen . . . . .	331

# Inhalts-Verzeichnis.

XI

## Anhang.

	Seite
Internationale Atomgewichte 1907 . . . . .	336
Gravimetrische Äquivalente . . . . .	337
Volumetrische Äquivalente . . . . .	338
Grade Beaumé, Spannkraft und Temperatur des Wasserdampfes, Wertverhältnisse einiger Materialien zueinander, Thermometer- skalen, Maße und Gewichte . . . . .	339
Sachregister. . . . .	341

## Mikroskopische Tafeln.

Mikroskopie der Gespinnstfasern . . . . .	Tafel I u. II.
Mikroskopie der Stärkekörner . . . . .	Tafel III.

# Abkürzungen und Erläuterungen.

## Zeichen.

- ° bedeutet bei Temperaturangaben stets Grade Celsius, bei Dichtigkeitsangaben — Grade Beaumé.
- $\frac{0}{100}$  bedeutet stets Gewichtsprozente.

## Literaturangaben.

Die Abkürzungen wie „Lunge-Lunge, Lunge-Gnehm, Lunge-Pufahl“ usw. bedeuten: „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“ von G. Lunge, bearbeitete Spezialkapitel von Lunge, Gnehm, Pufahl usw. 5. Auflage 1904/5. — „I., II., III.“ bedeutet Band I., II., III.

„Treadwell I.“ und „Treadwell II.“ bedeutet: „Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie“ von F. P. Treadwell, I. Band 1906 (4. Aufl.) und II. Band 1907 (4. Aufl.).

„M. R. V.“ in den Tabellen S. 12—18 bedeutet: „Mereks Reagentien-Verzeichnis“, 1903.

## Fabrikabkürzungen.

„B. A. & S. F.“ bedeutet: „Badische Anilin- und Soda-Fabrik“ in Ludwigshafen a. Rh.

„Cassella & Co.“ bedeutet: „Leopold Cassella & Co.“, Frankfurt a. M.

„Farbenfabriken Bayer“ bedeutet: „Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.“ in Elberfeld und Leverkusen bei Cöln a. Rh.

„Farbwerke Höchst“ bedeutet: „Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning“ in Höchst a. M.

## Textabkürzungen.

„(Lackmus)“ bedeutet: „Mit Lackmustinktur als Indicator“.

„L. h. W.“ bedeutet: „Löslichkeit in heißem Wasser.“

„L. k. W.“ bedeutet: „Löslichkeit in kaltem Wasser.“

„(Methylorange)“ bedeutet: „Mit Methylorange als Indicator“.

„n.,  $\frac{1}{10}$ -n.“ usw. bedeutet: „normal, zehntelnormal“ usw.

„(Phenolphthalein)“ bedeutet: „Mit Phenolphthalein als Indicator.“

„Soda“ bedeutet: „Calcinierte Soda“.

„Sp. G.“ bedeutet: „Spezifisches Gewicht“.

„T.“ bedeutet: „Teile“, ohne besondere Angabe stets Gewichtsteile.

„Vol.“ bedeutet: „Volumen“, „Volumina“.

# Allgemeiner Teil.

## Indikatoren.

Die große Mannigfaltigkeit der verwendeten Indikatoren kann zu erheblichen Abweichungen in den Analysenresultaten und infolgedessen zu Mißhelligkeiten führen. Es ist deshalb zu empfehlen, daß in allen Fällen, wo man mit einer Kontrolle durch außenstehende Chemiker zu rechnen hat, gleichartige Indikatoren verwendet werden. Nur durch Anwendung identischer Methoden können von verschiedenen Chemikern ausgeführte Untersuchungen regelmäßig zu demselben Resultat führen. Für die Bedürfnisse der Industrie ist es aber unendlich wichtig, daß die Analysen stets zu gleichförmigen und sicheren Zahlen führen. In diesem Sinne hat sich die Indikatorenkommission des IV. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie ausgesprochen<sup>1)</sup>. Da es aber überhaupt als ausgeschlossen gelten kann, daß man jemals einen Indicator finden werde, der sich für alle Zwecke auch nur der Acidimetrie und Alkalimetrie eignen werde, so empfiehlt die Kommission, sich wenigstens auf nur wenige unentbehrliche Indikatoren zu beschränken und bezeichnet als die besten Indikatoren das Phenolphthalein und das Methylorange. Ersteres kann als bester Indicator für die schwachen Säuren, letzteres als solcher für die starken Säuren und alle Basen empfohlen werden.

Im Interesse der Gleichförmigkeit der Methoden sollten deshalb — bis auf einzelne Spezialfälle — analoge Indikatoren ohne besondere Vorzüge nicht eingeführt werden. In besonderen Fällen sollen andere Indikatoren stets auf Reinheit und scharfen Endpunkt der Reaktion geprüft werden. Dieses gilt besonders bei Naturprodukten wie Lackmus, Curcuma u. a. Ferner müssen die Normallösungen stets mit dem Indicator eingestellt werden, welcher jeweils benutzt wird.

Eigenschaften, Verwendung, Empfindlichkeit usw. der bekanntesten Indikatoren sind im folgenden zwecks rascherer Orientierung und Übersichtlichkeit tabellenförmig zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 145.



Indicator	Lösungs- mittel	Ver- hältnis	Ver- brauch pro 100 cem Flüssig- keit	Temperatur	Geeignet zum Titrieren von	Weniger geeignet
<b>Methylorange</b>	Wasser	1:1000	0,1 bis 0,2	Kalt bis blutwarm	Starken Säuren: Schwefelsäure, Salz- säure, Salpetersäure, Soda, Borax, Na- triumaluminat, Ammoniak	Schweflige Säure, Phos- phorsäure, Arsensäure, Chromsäure
<b>Phenol- phthalein</b>	Alkohol	1:100	0,5	Kalt (bei $H_2SO_4$ , $HCl$ , $HNO_3$ , $SO_2$ , $CrO_3$ , Oxal- säure auch heiß)	Schwefelsäure, Salz- säure, Salpetersäure, Schwefligsäure, Phos- phorsäure, Salpetrig- säure, Chromsäure, Arsensäure, Alkali in Gegenwart von Ton- erde, Ätzalkalien, Schwefelalkalien, be- sond. aber: schwache Säuren: Essigsäure, Weinsäure, Oxal- säure, Citronensäure usw.	Kohlensäure verdünnt, Säuren an organischen Basen
<b>Lackmus</b>	Wasser	1:10	0,2	Kalt u. heiß (bei salpetri- ger Säure, Milchsäure, Weinsäure nur kalt)	Schwefelsäure, Salz- säure, Salpetersäure, Schweflig. Säure, Sal- petriger Säure, Oxal- säure, Milchsäure, Weinsäure, Säuren neben organischen Basen (wie Anilin, Toluidin, Chinolin), Ammoniak usw.	Alkali bei Tonerde, Soda, Alkali- silikaten, Schwefel- alkalien

Ungeeignet zum Titrieren	Überwiegend beeinflusst durch	Verbrauch zur deutl. Reaktion	Reaktionen und Bemerkungen
Salpetrige Säure, Kohlensäure, Arsenige Säure, Kieselsäure, Borsäure, Oxalsäure, Essigsäure u. organische Säuren, Fettsäure	Alkali	1 cem n 100 HCl	Überschuß des Indicators zu vermeiden! $\text{KHCrO}_4$ = neutral, $\text{NaHSO}_3$ = - $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ = - $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ = - Borsäure = - $\text{H}_2\text{S}$ u. $\text{CO}_2$ ohne Reaktion, $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ = alkalisch, $\text{Na}_2\text{HA}_2\text{O}_4$ = - Unterschweflige Säure Salze ohne Wirkung, Salpetrige Säure zersetzt den Indicator. — Schmittbrennerlicht, Petroleumlicht schwächt die Empfindlichkeit ab; Bogen-, Auerlicht — kaum. Kein so scharfer Übergang wie bei Phenolphthalein, dafür bequemer und schnelleres Arbeiten, kein Auskochen der Kohlensäure. — Lunge: Chem.-techn. Untersuchungs-meth., Z. f. angew. Chemie 1903, 145; V. Intern. Congr. f. angew. Chemie 1903.
Arsenigsäure, Kieselsäure, Borsäure, organische Basen, Ammoniak, Anilin, Toluidin	Säure	0,5 cem n 100 NaOH	$\text{NaHCO}_3$ , $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , Na-Acetat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{Na}_2\text{HASO}_4$ reagieren alle neutral, NaHS = neutral, organ. Basen = neutral, gegen $\text{CO}_2$ empfindlich, deshalb $\text{CO}_2$ -Gehalt der Laugen, des Wassers und der Luft zu berücksichtigen. Lunge (l. c.).
Sulfite, Borate, Kohlensäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Kieselsäure, Arsenigsäure, Chromsäure, organische Basen und Säuren, alkalische Tonerdelösungen; Natriumaluminat, Anilin, Toluidin; Gegenwart von Sulfaten und Chloriden der schweren Metalle	Säure	0,5 cem n 100 HCl  1,0 cem n 100 KOH	Na-Nitrit = neutral, $\text{K}_2\text{CrO}_4$ = schwach alkalisch, $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ und $\text{Na}_2\text{HASO}_4$ = alkalisch, $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ = sauer, Alkalisulfite lassen nur 17% finden. Sulfate und Chloride von schweren Metallen reagieren sauer. — Wird immer mehr verlassen, weil uneinheitlich, verschiedene Farbtöne liefert, zersetzlich und empfindlich gegen $\text{CO}_2$ ist.

Indicator	Lösungs- mittel	Ver- hältnis	Ver- brauch pro 100 cem Flüssig- keit	Temperatur	Geeignet zum Titrieren von	Weniger geeignet
<b>Nitrophenol</b> (para-u.ortho-)	Wasser	1:500	0,2	Kalt	Wie Methylorange für starke Säuren und Basen	
<b>Ferrisalicylat</b>					Für Borsäure emp- fohlen	
<b>Phenacetolin</b>	Alkohol	1:200	0,2	Kalt—warm	Alkalicarbonate, al- kalische Erden, koh- lensaurer Kalk	Alkalisulfid, Ammoniak
<b>Poirriers Blau</b>	Wasser	1:200	0,1	Heiß	Ätzalkali bei Carbo- nat, CO <sub>2</sub> neben Bi- carbonat, Bicarbon. neb. norm. Carbon.	
<b>Kongorot</b>	30 % Alkohol	1:100	0,1	Kalt—warm	Nachw. freier H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> im Alaun und in organischen Säuren	Anilin, Toluidin, Echappés
<b>Rosolsäure</b>	60 % Alkohol	1:100	0,5	Kalt u. warm	Mineralsäuren bei künstlichem Licht	Ätzalkalien
<b>Korallin</b>	Wasser	1:100	0,5		Der Rosolsäure an die Seite zu stellen	
<b>Carminsäure</b>	Wasser	1:100	0,5		Der Cochenilletink- tur ähnlich	
<b>Cochenille</b>	Wasser	1:80	0,5	Warm	Kohlensaure Erden, Kreide, Sulfide	
<b>Lackmoid</b>	20 % Alkohol	1:200	0,1		Alkalien, Aluminate, Calcium-, Magne- siumbicarbonate, Borax, Alkalisili- cate; alkal. Ton- erdelösungen (+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Alkalisulfite (Lackmoid- papier), Natrium- sulfid
<b>Curcumin</b>	Wasser				Organische Säuren, Ammoniak	

Ungeeignet zum Titrieren	Überwiegend beeinflusst durch	Verbrauch zur deutl. Reaktion	Reaktionen und Bemerkungen
Bei Gegenwart von Kohlensäure			Zu empfindlich gegen $\text{CO}_2$ , unklarer Farbenübergang. Entbehrlicher Indicator ohne Vorzüge. Die Ortho-Verbindung ist noch ungeeigneter.
			Nach Lunge weniger scharfe Umschläge als Methylorange. Bessere Resultate, wenn Überschuß von Säure zurücktitriert wird.
Organische Säuren, kohlensaurer Kalk in Kalkmilch	Säure	0,1 cem n 10 KOH	Wenig zuverlässiger Indicator. Nitrit = neutral.
Bei großen Mengen Carbonat	Säure	0,5 cem n 100 HCl	$\text{K}_2\text{CrO}_4$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{Na}_2\text{HASO}_4$ . Borax, Phenol, reagieren alle sauer; ist empfindliches Reagens auf Säure. Zusatz von 20—30 cem Alkohol verschärft Reaktion.
Ätznatron, bei Gegenwart von $\text{CO}_2$ , Sulfaten, Chloriden, Nitraten und Ammoniaksalzen	Mineral-säure	0,7 cem n 100 HCl	Indicator von zweifelhaftem Wert. — Alaun ohne Einwirkung, 0,002% freie Säure gibt Reaktion.
Ammoniak, organische Säuren	Säure	0,7 cem n 100 HCl	Bei künstlichem Licht unbeeinflusst; Nitrit = neutral; dem Korallin ähnlich, aber besser.
do.	Säure	0,6 cem n 100 HCl	do.
	Alkali	0,7 cem n 100 HCl	Entbehrlich und minderwertiger als Cochenille.
Alkali bei Tonerde, organische Säuren, Gegenwart v. Eisen, Tonerde	Alkali	3 cem n 100 HCl	Dem Methylorange ähnlich, $\text{H}_2\text{S}$ u. $\text{CO}_2$ nicht so beeinflussend wie bei Lackmus. $\text{NaHSO}_3$ u. $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ = neutral, Ammonsalze ohne Einfluß. — Künstliches Licht gute Resultate.
Organische Säuren	Alkali		Gleicht Methylorange, leidet am Licht, bei künstlichem Licht schlecht. $\text{NaHCrO}_4$ = neutral, $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ = alkalisch, $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ = - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ = - $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ = - $\text{Na}_2\text{HASO}_4$ = - $\text{NaHSO}_3$ = - $\text{Na}_2\text{SO}_3$ = - Sulfate u. Chloride der schweren Metalle = neutral, $\text{H}_2\text{S}$ zerstört den Indicator.
Gegen $\text{CO}_2$ empfindlich	Alkali		Salzgehalt erhöht Empfindlichkeit, $\text{K}_2\text{CrO}_4$ = schwach alkalisch, sehr empfindlicher Indicator.

### Titrierte Lösungen und Ursubstanzen.

Die titrierten Lösungen, deren man täglich bedarf, können entweder Normallösungen (bzw. doppelt-, halb-, zehntelnormal usw.) oder empirische Lösungen von einem bestimmten Titer, z. B. 0,998 normal,  $1,05\frac{1}{5}$ -normal usw. sein. In letzterem Falle muß die Zahl der verbrauchten ccm mit dem entsprechenden Koeffizienten multipliziert werden. Schließlich können die Lösungen so eingestellt werden, daß jeder ccm einem bestimmten Quantum der gesuchten Substanz entspricht, z. B. 0,1 mg  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 0,001 g Natriumhydrosulfit usw. Je nach Belieben und Umständen ist der eine oder der andere Modus zu wählen.

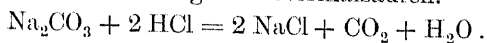
Zu der Herstellung von titrierten Lösungen bedarf man einer Urtitersubstanz oder Ursubstanz. Als solche Ursubstanzen sind folgende am empfehlenswertesten.

#### *Alkalimetrie und Acidimetrie.*

Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Soda ist die in reinem Zustande am leichtesten erhältliche Ursubstanz. Nach Lunge<sup>1)</sup> ist eine Soda von rein weißer Farbe, die sich in Wasser vollständig klar löst und die in Mengen von 1—2 g gar keine Reaktion auf Sulfat und keine Reaktion auf Chlorid (ev. nur eine Spur von Opalescenz mit Silbernitrat) gibt, ohne weiteres als Ursubstanz von der Formel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  brauchbar, wenn wir dafür sorgen, daß kein Wasser und kein Überschuß von Kohlensäure darin vorhanden ist und die hierzu notwendige Erhitzung nicht soweit getrieben wird, daß  $\text{Na}_2\text{O}$  entsteht. Hierzu wird die Soda 20—30 Minuten lang im Platintiegel unter öfterem Umrühren soweit erhitzt, daß der Boden des Tiegels glühend wird, die Soda aber nicht zum Sintern kommt. Nötigenfalls wird die Soda im Luft- oder Sandbade auf 270—300° erhitzt. Nach 20—30 Minuten ist Gewichtskonstanz eingetreten. Zwischendurch wird zweckmäßig mit einem Platinspatel oder abgeflachten Glasstabe umgerührt. Die Soda wird am besten direkt in der Kälte mit Methylorange als Indicator titriert, oder — umständlicher und nicht genauer — mit Phenolphthalein und einem Überschuß von Säure, Auskochen der Kohlensäure und Rücktitrierung der überschüssigen Säure. Lunge bezeichnet die Soda als die sicherste, genaueste und billigste Ursubstanz der Acidimetrie

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 231.

und Alkalimetrie und erklärt diesen Weg wegen der Anwendbarkeit des Methylorange als den einfachsten und schnellst auszuführenden zur Einstellung von Normalsäuren.

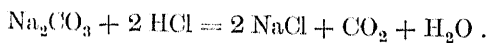


1 cem n. Säure = 0,05305 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Natriumoxalat (Sörensen). Diese vorzügliche Ursubstanz ist von Sörensen<sup>1)</sup> und späterhin auch von Lunge wärmstens empfohlen worden. Sie wird von C. A. F. Kahlbaum in Berlin chemisch rein geliefert. Da sie nicht hydropisch ist und ohne Krystallwasser krystallisiert, verdient sie den Vorzug vor Oxalsäure, Kaliumtetroxalat u. a. Zur Vorsicht muß die Handelsware bei 200–240° C getrocknet werden. — Diese Ursubstanz kann gleichzeitig in der Acidimetrie und in der Oxydimetrie benutzt werden, was einen weiteren Vorzug der Substanz bildet. Für acidimetrische Zwecke wird das Natriumoxalat mit aufgelegtem Deckel im Platintiegel vorsichtig erhitzt, wobei in  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  Stunde das Oxalat in Carbonat übergeht. Der geringe Kohlenrest wird durch stärkeres Erhitzen bei halbbedecktem Tiegel verbrannt. Das

Äquivalent des Natriumoxalates =  $\frac{134,1}{2} = 67,05$ .

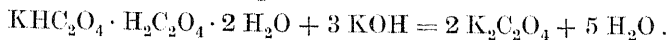
Lunge empfiehlt folgende Arbeitsweise. Ein genau abgewogenes Quantum des trockenen Natriumoxalates wird in einem Platintiegel, der in einem Asbestringe steht, über einer sehr kleinen Flamme  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang, dann 50 Minuten lang bei halb aufgesetztem Deckel bis alle Soda geschmolzen ist, zuletzt weitere 7 Minuten bis zum Verbrennen der Kohle erhitzt. Nach dem Lösen der entstandenen Soda titriert Lunge direkt in der Kälte mit Salzsäure und Methylorange als Indicator. Nach Lunge ist das nach Sörensens Vorschrift von Kahlbaum hergestellte wasserfreie Natriumoxalat eine Ursubstanz von zuverlässigem Werte, welche bei einiger Übung und bei sorgfältigster Einhaltung der für seine Umwandlung in Natriumcarbonat gegebenen Vorschriften richtige Ergebnisse liefert und dem Kaliumtetroxalat und Kaliumbijdod, sowie allen anderen Ursubstanzen — mit Ausnahme der Soda — vorzuziehen ist.



1 cem n. Säure = 0,06705 g Natriumoxalat.

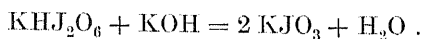
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 639; 42, 333 u. 512.

**Kaliumtetroxalat.**  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Nach Langes Untersuchungen<sup>1)</sup> gelingt es auf keinem Wege, eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung (mit oder ohne Krystallwasser) herzustellen, weswegen das Kaliumtetroxalat die Eigenschaften einer zuverlässigen Ursubstanz weder für die Alkalimetrie noch für die Oxydimetrie erfüllt. Da es außerdem keinerlei Vorzüge gegenüber dem Natriumoxalat besitzt, so ist von dessen Verwendung abzuraten. — Es kann nicht mit Methylorange, sondern muß mit Phenolphthalein titriert werden.



1 cem n. Alkali = 0,08473 Kaliumtetroxalat.

**Kaliumbijodat.**  $\text{KHJ}_2\text{O}_6$ . Die selbst als chemisch rein bezeichnete Handelsware ist vielfach unrein und muß gereinigt werden. Das Trocknen des Präparates kann über Schwefelsäure im Vakuum, oder ebensogut bei 98° C im Wasserbadtrockenschrank erfolgen. Nach Lunge besteht keine Notwendigkeit und kein Bedürfnis, das Bijodat als Ursubstanz einzuführen und die Soda durch dasselbe zu ersetzen. Ein Vorzug des Präparates ist allerdings, daß es gleichzeitig für die Jodometrie als Ursubstanz benutzt werden könnte.



1 cem n. Alkali = 0,3901 g  $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ .

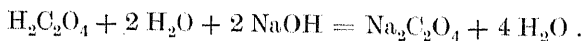
**Kaliumbitartrat.** Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes ist es leicht rein erhältlich. Es wird aber nicht oft angewandt, weil es der vorzüglichen Soda gegenüber keine Vorzüge aufweist und nicht mit Methylorange titriert werden kann. Vorzüge dieser Ursubstanz sind die Eigenschaften des Kaliumbitartrates, ohne Krystallwasser zu krystallisieren und nicht hydropisch zu sein.



1 cem n. Alkali = 0,1882 g Weinstein.

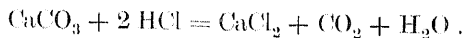
**Oxalsäure.** Ebenfalls eine der ältesten Ursubstanzen. In letzter Zeit wird dieselbe fast gar nicht angewandt, weil sie zu oft verunreinigt ist und ein scharfes Kriterium seiner richtigen Zusammensetzung fehlt. Man läuft stets Gefahr, entweder überschüssige Feuchtigkeit oder ein zum Teil verwittertes Produkt unter Händen zu haben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 227.



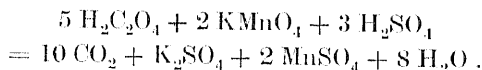
1 cem n. Alkali = 0,06301 g Oxalsäure.

Kalkspat.  $\text{CaCO}_3$ . Chemisch reiner Marmor oder natürlicher Kalkspat, isländischer Doppelspat, wurde früher häufig als Ursubstanz angewandt. Man ist davon abgekommen, weil derselbe bisweilen verunreinigt ist und eine Reinigung des Präparates ausgeschlossen ist.



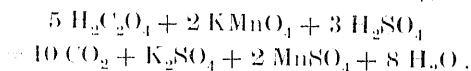
### *Oxydmetrie.*

Natriumoxalat (Sörensen). Das Natriumoxalat ergibt in der Oxydmetrie ebenso gute und zuverlässige Resultate wie in der Acidimetrie. Es wird heute als durchaus zuverlässige und leicht anwendbare, im Handel rein erhältliche Ursubstanz mit Vorliebe gebraucht und wie Oxalsäure titriert.



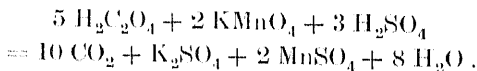
1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung = 0,006705 g oxalsaures Natron.

Kaliumtetroxalat. Es ist aus denselben Gründen, wie unter Alkalimetrie besprochen, als nicht ganz zuverlässig zu bezeichnen. Nur wenn der Wirkungswert zuvor auf Umwegen festgestellt ist, darf es als brauchbare Ursubstanz gelten.



1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung = 0,006355 g Tetroxalat.

Oxalsäure. Chemisch reine Oxalsäure kann als gute Ursubstanz bezeichnet werden. Lunge bestimmt zunächst den Wirkungswert der Oxalsäure alkalimetrisch mit Natronlauge und stellt danach die Chamäleonlösung ein.

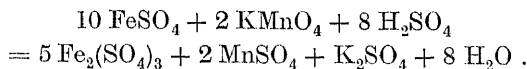


1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung = 0,006302 g Oxalsäure kryst.

Metallisches Eisen. Reinsten Blumendraht wird häufig unbedenklich mit einem Wirkungswert von 99,6–99,8% angenommen. Nach Treadwell, Lunge u. a. haben hingegen manche Sorten Blumendraht einen Wirkungswert von über 100%. Auch elektrolytisch gewonnenes Eisen ist nicht immer unbedenklich, be-

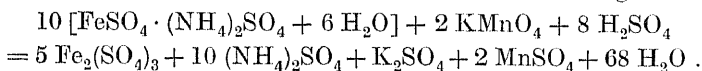


sonders käufliche Ware. Nur unter besonderen Bedingungen elektrolytisch hergestelltes Eisen kann als 100proz. Ware angenommen werden. — Am besten wird bei Verwendung einer käuflichen Ware der Wirkungswert ein für allemal vermittle einer Chamäleonlösung von bekanntem Gehalte festgestellt. Immerhin ist diese Einstellung mit Schwierigkeiten verknüpft und es sollte das metallische Eisen deshalb durch das Natriumoxalat ersetzt werden.



1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung = 0,00559 g Fe.

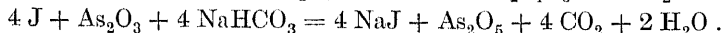
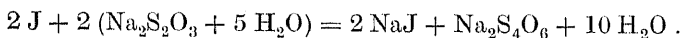
Ferroammonsulfat oder Mohrsches Salz  $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{ H}_2\text{O}]$ . Diese Verbindung ist eine der ältesten Ursubstanzen der Oxydometrie. Sie gibt bei völliger Reinheit übereinstimmende Resultate, wird aber nicht oft angewandt, weil es schwer ist, das Präparat von einwandfrei richtiger Zusammensetzung zu erhalten. Außerdem steht die leichte Oxydationsfähigkeit desselben einem allgemeinen Gebrauche hindernd im Wege.



1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung = 0,039226 g Mohrsches Salz.

### *Jodometrie.*

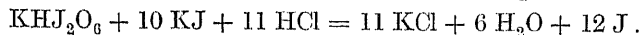
Jod. Chemisch reines, nach bestimmten Vorschriften resublimiertes und über Chlorcalcium getrocknetes Jod ist heute noch als die meist gebräuchliche und eine sehr zuverlässige Ursubstanz der Jodometrie anzusehen.



1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,02483 g Natriumthiosulfat.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronthiosulfatlösung = 0,012697 g Jod.

Kaliumbijodat.  $\text{KHJ}_2\text{O}_6$ . Die Bijodatlösung muß jedesmal vermittle Thiosulfatlösung von bekanntem Wirkungswert eingestellt werden, die ihrerseits wieder nach reinem Jod eingestellt ist. Deswegen bietet dieses Präparat, gegenüber der Kontrolle mit reinem Jod, keine Vorteile und kann nicht empfohlen werden.



1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronthiosulfatlösung = 0,00325082 g  $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$

Gramme im Liter gelöst = normal (Gramm-Äquivalente)	meist gebraucht als	Urtitersubstanz	Oder ein- gestellt nach bekannter	Indicator
Schwefelsäure 49,04	$\frac{2}{1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{10}$ normal	Natriumoxalat, Soda	Natronlauge	Methylorange, Phenolphthalein
Salzsäure 36,46	$\frac{1}{1}, \frac{1}{10}$ normal	do.	do.	do.
Salpetersäure 63,05	$\frac{1}{1}$ normal	do.	do.	do.
Oxalsäure 63,016	$\frac{1}{1}, \frac{1}{5}, \frac{1}{10}, \frac{1}{100}$ normal	selbst	do. oder Chamä- leonlösung	Phenolphthalein
Natronlauge 40,06	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{10} \\ \text{normal} \end{array} \right.$	Oxalsäure, Weinstein	Schwefel- säure, Oxalsäure	Methylorange, Phenolphthalein
Kalilauge 56,16				
Sodalösung 53,05	$\frac{1}{1}, \frac{1}{5}$ normal	selbst	Schwefel- säure	Methylorange
Ammoniak 17,06	$\frac{1}{2}, \frac{1}{10}$ normal	Oxalsäure	do.	Lackmus, Methylorange
Silberlösung 170,0 (Silbernitrat)	$\frac{1}{10}$ normal	Chlornatrium	Chlor- natrium lösung	neutr. Kalium- chromat
Kochsalz 58,5	$\frac{1}{10}$ normal	selbst	Silberlösung	do.
Chamäleon 31,63	$\frac{1}{5}, \frac{1}{25}, \frac{1}{100}$ normal	Natriumoxalat, Oxalsäure, Blumendraht	Oxalsäure-, Ferrosalz- lösung	Autoindicator
Natriumthio- sulfat 248,32	$\frac{1}{10}$ normal	Jod	Jodlösung, Kaliumbijo- datlösung	Stärkelösung
Jod 126,97	$\frac{1}{10}, \frac{1}{25}, \frac{1}{100}$ normal	selbst	Thiosulfat- lösung	do.
Arsenige Säure 49,5	$\frac{1}{10}$ normal	Jod	Jodlösung	do.
Kalium- bichromat 49,08	$\frac{1}{5}, \frac{1}{10}$ normal	Eisenoxydul- salz, Mohrsches Salz	Eisenoxydul- salzlösung	Ferrieyankalium

### Häufig gebrauchte Lösungen, Spezial-Reagenzien, Spezial-Reaktionen.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen	Besondere Bemerkungen
Alkali (bzw. Ätzalkali)	Dobbin	5 g Jodkalium werden in 250 cem Wasser gelöst und mit Quecksilberchloridlösung (1 : 20) bis zum bleibenden Niederschlag versetzt. Man filtriert, löst im Filtrat 1 g Chlorammonium, gibt so viel verdünnte Natronlauge zu, bis wieder ein bleibender Niederschlag entsteht, filtriert und füllt auf 1000 cem auf. — Spuren Ätzalkali (z. B. in Soda) färben das Reagens gelb.	Sehr empfindliches Reagens. M. R. V. 33. Chem.-Ztg. Rep. 1890, 136.
Alkali (bzw. Ätzalkali) (in Seifen)	Stein	Wässrige Lösung von Quecksilberchlorid. Das Reagens gibt mit neutralen Seifen einen weißen, mit deutlich alkalischen einen gelben bis gelbroten Niederschlag.	M. R. V. 138. S. a. u. Seife.
Alkali (bzw. Ätzalkali)	Brunner	Eine Lösung von Nitroprussidnatrium erzeugt mit Ätzalkalien und alkalischen Erden eine intensiv gelbe Färbung, reagiert aber auf lösliche Carbonate und Bicarbonate nicht.	M. R. V. 21. Z. f. anal. Chem. 34, 451.
Ammoniak	Neßler	13 g Quecksilberchlorid (: 800 Wasser) werden allmählich mit 35 g Jodkalium versetzt, bis Niederschlag gelöst ist; alsdann wird wieder tropfenweise $HgCl_2$ -Lösung bis zum bleibenden Niederschlag zugesetzt, 160 g Kalihydrat darin aufgelöst, auf 1000 cem aufgefüllt, absetzen lassen und die klare Lösung abgegossen. — Spuren Ammoniak erzeugen Gelbfärbung bis braunroten Niederschlag. — Oder man löst 10 g Quecksilberjodid in 5 g Jodkalium (: 50 Wasser) und gibt 20 g Natronhydrat (: 50) zu.	S. a. u. Wasser, Ammoniakbestimmung. M. R. V. 104. Salzer, Z. f. anal. Chem. 20, 225. Schulze, Berl. Ber. 25, 661.
Arsen	Bettendorf	Arsenhaltige, farblose Lösungen geben je nach der vorhandenen Arsenmenge in der Kälte oder beim Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure eine bräunliche Färbung bis zu einem braunen Niederschlag.	M. R. V. 12. Chem.-Ztg. Rep. 18, 195. Z. f. anal. Chem. 9, 105. Z. f. anal. Chem. 36, 245.
Chlor (s. a. u. Salpetersäure)		Jodkalium — Stärkelösung. 5–10 g Ozonstärke werden in 400 cem destillierten Wassers heiß gelöst, einige Zeit zum Sieden erhitzt und auf 1000 cem aufgefüllt. Mit etwas Jodkalium versetzt, scheidet freies Chlor aus der Lösung Jod aus, das sich durch Blaufärbung der Stärke zu erkennen gibt.	

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen	Besondere Bemerkungen
Chlor (s. a. u. Salpetersäure)	Genli	Jodstärkelösung. 5 g Stärke werden in eine siedende Lösung von 20 g Chlorzink (in 100 ccm Wasser) gegeben, eine Stunde gekocht, verdünnt und unter Zusatz von 2 g Jodzink zink zu 1000 ccm verdünnt. Reaktion wie oben.	M. R. V. 49.
Chlorate (Chlorsäure)	Böttger Vitali	Flüssigkeiten, die Chlorsäure und Chlorate enthalten, werden auf Zusatz von Anilinsulfat und konzentrierter Schwefelsäure blau gefärbt. — Salpetersäure gibt dieselbe Reaktion. (Braun.)	M. R. V. 16. " " 148.
Chlorate neben Nitraten		Nach Fällung ev. vorhandener Chloride und Salzsäure mit Silbersalz, wird die Lösung zur Vertreibung von Ammoniak mit etwas Kalilauge, alsdann mit wenig Devardacher Legierung gekocht. Salpetersäure gibt sich durch Ammoniakentwicklung zu erkennen. Man filtriert vom Kupfer ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat. Eine Fällung von Chlorsilber zeigt die Anwesenheit von Chlorsäure an.	Treadwell I. S. 332.
Chromate (Chromsäure)	Barreswil Storer	Gibt man zu angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd etwas Äther und eine chromat- oder chromsäurehaltige Flüssigkeit, so färbt sich die wässrige Lösung blau (Perchromsäure). Beim Schütteln geht die blaue Farbe in den Äther über.	M. R. V. 7, 139. Treadwell I. S. 88.
	Cazeneuve	Mit Salzsäure angesäuerte Chromsäurelösung wird mit pulverisiertem Diphenylcarbazid prachtvoll violett gefärbt. Empfindlichkeitsgrenze = 1:1000000. Soll wesentlich empfindlicher sein als vorstehende Reaktion.	M. R. V. 24. Chem.-Ztg. 1900, 684.
Eisenoxydul	Denigés	Lösung von Alloxan. Versetzt man das Reagens mit Eisenoxydulsalzlösung und etwas Natronlauge, so entsteht eine blaue Färbung.	M. R. V. 31.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen	Besondere Bemerkungen
Eiweiß	Brücke	Biuretreaktion. Koaguliertes Eiweiß übergießt man mit einer sehr verdünnten Kupfersulfatlösung, entfernt letztere, sobald das Koagulum damit durchtränkt ist und bringt das Gerinnsel in mäßig verdünnte Natronlauge. Bei Anwesenheit von Eiweiß nimmt es dabei eine veilchenblaue Färbung an.	M. R. V. 20. Z. f. anal. Chem. 30, 110; 42, 1.
	Millon (Hager) (Nickel)	Nach Nickels Vorschrift löst man 1 cem Quecksilber in 9 cem Salpetersäure (sp. G. 1,5) und verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser. Hager löst 10 g Quecksilber in 25 g Salpetersäure (sp. G. 1,185) und 25 cem Wasser lauwarm; diese Lösung mischt er mit in Digestionswärme bewirkter Lösung von 10 g Quecksilber in 22 g Salpetersäure (sp. G. 1,3). Das Reagens gibt beim Erwärmen mit Eiweißlösungen einen ziegelroten Niederschlag.	M. R. V. 100. Z. f. anal. Chem. 4, 449; 40, 193. — Es gibt viele ähnliche Lösungen (Lintner u. a.).
Glucose (Traubenzucker, Maltose)	Fehling Violette	a) Eine wässrige Lösung von 34,64 g Kupfersulfat: 500 cem. b) 173 g Seignettesalz und 150 cem Kalilauge (sp. G. 1,14) : 500 cem. Vor dem Gebrauch mischt man gleiche Volumina a und b. Das Reagens wird beim Kochen mit Glucoselösungen unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul entfärbt. 1 cem Reagens = 0,005 g Glucose. Empfindlichk. Grenze = 1 : 500. Violette: a) 34,64 g Kupfersulfat : 500 cem. b) 200 g Seignettesalz und 130 g Natriumhydroxyd : 500 cem. a und b werden zum Gebrauch in gleichen Volumengen gemischt.	M. R. V. 41, 148.
Glycerin	Kohn	Die Reaktion beruht auf der bekannten Umwandlung des Glycerins in Akrolein, das sich beispielsweise durch Erhitzen der eingedampften glycerinhaltigen Lösung mit Natriumbisulfat bildet und am charakteristischen stechenden Geruch erkannt werden kann.	M. R. V. 79.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeich- nungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen	Besondere Bemerkungen
<b>Jodzahl</b>	v. Hübl	a) Eine Lösung von 25 g Jod in 500 cem Alkohol (95%). b) Eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid in 500 cem Alkohol (95%). Zum Gebrauche mischt man gleiche Volumina. Die Einstellung geschieht gegen $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. Nach von Hübl werden die Lösungen gemischt aufbewahrt, aber nicht vor 48stündigem Stehen nach der Mischung gebraucht und der Titer bei jedem Gebrauch durch Kontrollversuch festgestellt (s. a. unter Fette).	M. R. V. 67. Z. f. anal. Chem. 25, 432. Benedikt-Ulzer, die Analyse der Fette u. Wachsrten S. 190.
<b>Mineralsäure (freie)</b>	Hager Huber	Wässrige Lösung von Ammoniumlybdat und Ferrocyan- kalium. Dieses Reagens gibt mit Lösungen, die freie Salz- salpeter-, Schwefel-, Phosphor-, Arsen-, schweflige und phosphorige Säure enthalten, eine rötlichgelbe bis dunkel- braune Färbung (oder Trübung), welche auf Zusatz von Alkali verschwindet.	M. R. V. 57, 67. Z. f. anal. Chem. 16, 242; 18, 618.
<b>Mineralsäure (in Essigsäure)</b>	Föhring	Erhitzt man Schwefelzink mit verdünnter Essigsäure (3–5%), so tritt nur bei Anwesenheit von Mineralsäuren (Geruch nach Schwefelwasserstoff auf.	M. R. V. 44.
<b>Phosphorsäure</b>	Fresenius	150 g Ammoniumlybdat werden zu 1000 cem mit Wasser ge- löst, mit 1000 cem Salpetersäure (sp. G. 1,2) verrührt, einige Tage stehen gelassen und vom Bodensatz abgessen.	
	Wagner	150 g Ammoniumlybdat und 400 g Ammonnitrat werden zu 1000 cem gelöst, mit 1000 cem Salpetersäure (sp. G. 1,19) ge- mischt, 24 Stunden lang bei 35° C stehen gelassen und filtriert. Man löst 110 g Magnesiumchlorid und 140 g Chlorammonium in 700 cem 8proz. Ammoniak und 1300 cem Wasser. Nach mehrtagigem Stehen wird die Lösung filtriert.	M. R. V. 152. Chem.-Ztg. 1895, 1420. Z. f. anal. Chem. 25, 273.
	Schulze	850–900 g Ammoniummolybdat und 1700–1800 cem konzen- triertes Ammoniak (0,91 sp. G.) werden zu 10 l gelöst und in 10 l Salpetersäure (1,2 sp. G.) gegossen. Man läßt einen Tag stehen und filtriert.	Chem.-Ztg. 1905, 569.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeich- nungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen	Besondere Bemerkungen
Rhodanverbin- dungen	Colasanti	Gibt man zu einer stark verdünnten Lösung einer Rhodan- verbindung eine 20 prozentige, alkoholische $\alpha$ -Naphthollösung und ohne zu schütteln das doppelte Volumen konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche ein smar- agdgrüner Ring. Beim Schütteln färbt sich die Mischung violett.	M. R. V. 27. Z. f. anal. Chem. 34, 96. Chem.-Ztg. Rep. 1892, 154.
Salpetersäure	Boussingault (Indigo- Reaktion)	Beruhet auf der Zerstörung der Indigosulfosäure durch Salpeter- säure. In der Regel wird hierzu reines Indigotin in rauchender Schwefelsäure gelöst und so verdünnt, daß 1 cem der Lösung 0,001 g $N_2O_5$ entspricht. Zur Einstellung der Indigolösung dient chemisch reines Natrium- oder Kaliumnitrat. 1,872 g Kaliumnitrat : 1000 cem gelöst; 1 cem = 1 mg $N_2O_5$ .	M. R. V. 18.
	Hofmann (Diphenyl- amin-Reak- tion)	Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure (1 : 100). Schichtet man über dieses Reagens eine Lösung, die die Spuren Salpetersäure oder Nitrat enthält, so entsteht ein blauer Ring und beim Umschütteln eine intensive, nicht halt- bare blaue Lösung. — Auch wird Diphenylamin in verdünnter heißer Schwefelsäure gelöst, z. B. 2 g Diphenylamin in 100 cem Schwefelsäure (1 : 1) und 300 cem konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. 0,05 mg Stickstoff im 1 gibt noch deutlich die Reaktion, welche auch durch salpetrige Säure, Chlor, Chlor- säure, Selenensäure, Superoxyde, Ferrisalze (in bestimmter Kon- zentration) und andere Oxydationsmittel hervorgerufen wird.	M. R. V. 65, 80 usw. Treadwell I. S. 328.
(neben Chlor- säure)	Treadwell (Zinkreduk- tion in alka- lischer Lösung)	Kocht man eine Nitratlösung mit Zinkstaub und einem Alkali, so findet Ammoniakbildung statt. Viel schneller als Zink wirkt die Devardasche Legierung auf Zusatz eines einzigen Tropfens Natronlauge. — Die Reaktion eignet sich vortrefflich um Salpetersäure neben Chlorsäure nachzuweisen.	Treadwell I. S. 329.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen	Besondere Bemerkungen
Salpetersäure	Lunge-Lwoff (Brucin- Reaktion)	Lösung von 0,2 g Brucin in 100 cem konzentrierter Schwefelsäure. Die zu prüfende Lösung wird mit dem dreifachen Volumen konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt und 1 cem der Brucinlösung hinzugefügt, wobei eine rote Färbung auftritt, die schnell in Orange-, dann langsamer in Citronen- oder Goldgelb und schließlich in Grün gelb übergeht.	M. R. V. 91. Treadwell I. S. 329. Z. f. angew. Chem. 1894, 345.
	Richmont Desbassin (Zonen- reaktion)	Lösung von 1 T. Ferrosulfat in 2 T. verdünnter 7—8 proz. Schwefelsäure. Die mit konzentrierter Schwefelsäure gelöste oder gemischte Substanz gibt bei Anwesenheit von Salpetersäure oder Nitraten beim Überschlachten mit dem Reagens die bekannte Zonenreaktion (Salpetersäurenachweis des Deutschen Arzneibuches). — Oder man löst die Substanz in möglichst wenig Wasser, fügt kalt gesättigte Ferrosulfatlösung hinzu und unterschichtet vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Salpetersäure wird an der Berührungszone die Braunfärbung zum Vorschein kommen. — Salpetrige Säure gibt mit der schwach sauren Ferrosulfatlösung, ohne Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, dieselbe Reaktion.	M. R. V. 32, 118. Treadwell I. S. 327.
Salpetersäure (neben salpetriger Säure)	Piccini	Eine konzentrierte Lösung wird mit konzentrierter Harnstofflösung versetzt und mittels einer Pipette mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet. Dabei findet unter Verbrauch der salpetrigen Säure eine lebhaft Stickstoffentwicklung statt, die nach wenigen Minuten aufhört. Hat die Gasentwicklung aufgehört und ist alle salpetrige Säure verbraucht, so weist man die Salpetersäure mit Diphenylamin nach, oder reduziert mit metallischem Zink zu salpetriger Säure und weist mit Jodkaliumstärkekleister nach.	M. R. V. 111. Treadwell I. S. 330.
Salpetrige Säure	Trommsdorff Fresenius	Versetzt man Wasser mit Jodzinkstärkelösung (oder Jodkaliumstärkelösung), und Schwefelsäure so entsteht bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine Blaufärbung. Chlor gibt dieselbe Reaktion, ebenso Wasserstoffsuperoxyd und Ferrisalze.	M. R. V. 145, 45. Z. f. anal. Chem. 12, 427; 15, 230.



Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen	Besondere Bemerkungen
Salpetrige Säure	Grieß Jlosvay Lunge	Der einwandfreieste Nachweis der salpetrigen Säure ist der, welcher auf der Farbstoffbildung beruht, da keine andere Substanz dieselben zu bilden vermag. 1. 0.5 g Sulfanilsäure : 150 ccm verdünnter Essigsäure, 2. 0.2 g festes $\alpha$ -Naphthylamin kocht man mit 20 ccm Wasser, gießt die farblose Lösung von dem Rückstand ab, versetzt sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure und gießt dann beide Lösungen zusammen. Die Mischung hält sich gut. Wenn sie sich doch rot färbt, so schüttelt man mit Zinkstaub und filtriert. — Ca. 50 ccm des Wassers versetzt man mit 2 ccm des obigen Reagens, rührt um und läßt 5–10 Minuten stehen, wobei die geringsten Spuren salpetriger Säure sich durch deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit zu erkennen geben.	M. R. V. 53, 39, 68, 91, 145, 45 usw. Treadwall I. S. 279. Z. f. angew. Chem. 1889, 666. Z. f. anal. Chem. 17, 369; 18, 127; 32, 763.
Schwefelalkalien	Béchamp	0.4proz. wässrige Lösung von Nitroprussidnatrium. Das Reagens gibt mit verdünnten Lösungen von Schwefelalkalien (noch empfindlicher auf Zusatz von Ätzkali) eine purpurrote Färbung. Empfindlichk. Gr. = 1:10000. — Schwefelwasserstoff (SH-Ionen) gibt nicht die Reaktion, wohl aber auf Zusatz von Natronlauge (S-Ionen).	M. R. V. 9.
	Lassaigne	Lösung von 10 g Bleiazetat in 100 ccm Wasser, der so viel Kalilauge zugesetzt wird, daß sich das entstandene Bleihydroxyd eben wieder löst. Schwefelalkalien erzeugen Schwärzung bis schwarzen Niederschlag. — Auch zur Unterscheidung von Wolle und Seide zu gebrauchen.	M. R. V. 84.
Meta-Zinnsäure	Bayerlein	Man löst 1 g $\text{As}_2\text{O}_3$ in 200 ccm Wasser und setzt 15 Tropfen Salzsäure (sp. G. 1,12) zu. Beim Überschichten mit diesem Reagens wird die Mischungszone durch Metazinverbindungen g-trübt.	Färb.-Ztg. 1907, 243.

## Gespinnstfasern.

Die Gespinnstfasern<sup>1)</sup> unterscheiden sich einerseits durch ihre morphologischen, andererseits durch ihre chemischen Eigenschaften. Die ersteren (und wichtigeren) erkennt man mit Hilfe des Mikroskopes, die letzteren durch chemische Reaktionen. Bei den vielfach geringen chemischen Unterschieden und den Schwankungen der Reaktionen ist es erste Bedingung, die nötigen Reagenzien genauestens nach Vorschrift herzustellen.

### *Chemischer Nachweis, Unterscheidung, qualitative Trennung von Gespinnstfasern.*

1. Cellulose, Holzfaser, verholzte Faser. Jodlösung und Schwefelsäuremischung. a) 1 g Jodkalium wird in 100 cem Wasser gelöst und Jod im Überschuß zugesetzt, so daß ein Teil des Jodes ungelöst am Boden bleibt. Die Lösung hält sich nicht unbeschränkt lange und muß von Zeit zu Zeit erneuert werden. b) Zu 2 Vol. reinsten Glycerins + 1 Vol. destill. Wassers werden langsam unter Abkühlen 3 Vol. konz. englische Schwefelsäure zugesetzt. — Die zu prüfende Faser wird auf dem Objektträger mit einigen Tropfen der Jodlösung a) betupft, nach einiger Zeit der Überschuß durch Fießpapier vorsichtig entfernt und 1–2 Tropfen der Schwefelsäuremischung b) zugesetzt. Bei reiner Cellulose tritt keine Quellung und rein blaue Färbung ein; verholzte Fasern werden gelb gefärbt. — Die Lösungen müssen vorher

<sup>1)</sup> Näheres über dieses Kapitel ist u. a. zu finden in: H. Schacht: „Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagenzien.“ F. v. Höhnel: „Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe.“ 2. Aufl. 1905. J. Herzfeld: „Die technische Prüfung der Garne und Gewebe.“ 1896. C. Süvern: „Die künstliche Seide.“ 2. Aufl. 1907. W. Massot: „Beiträge zur Kenntnis neuer Textilfaserstoffe“ (Leipz. Monatsh. f. Textil-Industrie, 1905, Nr. 4 und 5; Färber-Ztg., 1907, Nr. 10, 11, 12).

durch einen blinden Versuch auf ihren Wirkungswert geprüft werden.

2. Cellulose. Chlorzinkjodlösung. Statt der Lösungen 1. kann auch eine Chlorzinkjodlösung verwendet werden, welche Cellulose rötlich bis blauviolett färbt. Die Herstellung geschieht, indem man zu einer Lösung von Jod in Jodkalium eine konzentrierte Lösung von Chlorzink setzt. Nach v. Höhnel ist das beste Verhältnis: 1 T. Jod, 5 T. Jodkalium, 30 T. Chlorzink (geschmolzen), 14 T. Wasser; nach Hartwich: 8 T. Jodkalium, 25 T. Chlorzink, 8,5 T. Wasser und Jod bis zur Sättigung.

3. Verholzte Faser. Indollösung. Wässrige Lösung von Indol und hierauf Salzsäure erzeugt mit verholzter Faser Rotfärbung. — Anilinsalz. Schwefelsaures oder salzsaures Anilin und ev. nachträglicher Zusatz von etwas verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erzeugt goldgelbe Färbung. — Phloroglucinlösung. 10proz. alkoholische Phloroglucinlösung und konzentrierte Salzsäure erzeugt Rotfärbung. — Naphthylamin-chlorhydrat bewirkt Orangefärbung.

Querschnitte von Jute geben beachtenswerterweise mit diesen Reagenzien (3.) meist keine Farbenreaktionen, wohl aber nach (1.) mit Jodschwefelsäure Gelbfärbung.

4. Baumwolle, verholzte Fasern, mercerisierte Baumwolle. Kupferoxydammoniak. v. Höhnel bereitet das Reagens wie folgt: Eine Lösung von Kupfersulfat wird mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gut gewaschen und durch kräftiges Auspressen zwischen Filtrierpapier von der überschüssigen Flüssigkeit möglichst befreit. Der noch feuchte Kuchen wird in möglichst wenig konzentriertem Ammoniak aufgelöst und gut verschlossen im Dunkeln aufbewahrt. Statt mit Ammoniak kann man auch mit Natronlauge fällen, die sich aber schwerer auswäscht. — Kupferoxydammoniak löst trockene Baumwolle momentan; Cellulose, schwach verholzte Fasern (Hanf) quellen stark auf oder lösen sich; stark verholzte Fasern quellen kaum auf. — Um die charakteristischen Quellungserscheinungen zu beobachten, legt man die Faser am besten in Wasser ein, saugt das überschüssige Wasser ab und läßt das Reagens vom Rande zutreten. Mercerisierte (auch stark gebleichte, mit Natronlauge behandelte) Baumwolle, der die charakteristische Cuticula fehlt, zeigt nicht jene eigenartigen Formverände-

rungen wie das rohe Baumwollhaar. Vielmehr kann man nur ein ganz gleichmäßiges Anquellen der Faser ohne merkliche Verkürzung derselben, sowie ohne darmartige Windungen oder Faltenbildung des Innenschlauches beobachten (s. Mikroskop. Tafeln). Mercerisierte Baumwolle zeigt überhaupt keine Drehung mehr, sondern die Faser hat die Form eines ziemlich geraden, runden, scheinbar massiven und glatten Stabes.

Nickeloxydammoniak. 25 g krystallisiertes Nickelsulfat werden in 500 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge gefällt, filtriert, gut gewaschen und in 125 ccm konzentriertem Ammoniak und 125 ccm Wasser gelöst. Dieses Reagens löst Baumwolle und Leinen sehr wenig (0,45%), Wolle verliert nur 0,33%, während Seide darin sofort aufgelöst wird.

5. Tierische und pflanzliche Faserstoffe. Verbrennungserscheinungen. Pflanzliche Faserstoffe verbrennen leicht, riechen dabei brenzlich säuerlich (etwa wie verbrennendes Papier), geben wenig (und schnell kohlefreie) Asche von der Struktur des ursprünglichen Fadens und die Verbrennungsdämpfe röten feuchtes neutrales Lackmuspapier. Tierische Fasern verbrennen langsam unter reichlicher Kohleausscheidung und verbreiten dabei einen, sehr vielen stickstoffhaltigen Verbindungen (Horn, Haaren, Klauen usw.) eigenen Geruch. Die Verbrennungsdämpfe röten feuchtes Curcupapier und die Asche nimmt ein aufgeblähtes Aussehen an.

Verhalten gegen Alkalien. Ätznatron- und Ätzkalilösungen von 8% (6–7° Bé, 1,04 sp. G.) lösen tierische Fasern, während Pflanzenfasern kaum angegriffen werden. Wolle löst sich in 5, Seide in 10–15 Minuten bei Wasserbadtemperatur (s. a. u. quantitative Trennungen).

Salpetersäure. Kochende verdünnte Salpetersäure färbt Wolle (weniger die Seide) gelb, während vegetabilische Fasern farblos bleiben.

Salpeterschwefelsäure. Eine Nitriersäure von gleichen Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure löst Seide in 15 Minuten völlig auf, färbt dagegen Wolle gelb bis gelbbraun und läßt Pflanzenfasern ungefärbt.

Rosanilinprobe. Wird Tier- und Pflanzenfaser in eine heiße ammoniakalische Rosanilinlösung getaucht, einige Sekunden darin belassen und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion

gespült, so erscheint die Tierfaser (Wolle mehr als Seide) rot, während die Pflanzenfaser ungefärbt bleibt. Die farblose Rosanilinlösung wird erhalten, indem man zu einer kochenden Fuchsinlösung tropfenweise bis zur Entfärbung Ätznatron zusetzt und dann filtriert.

Naphtholprobe. Etwa 0,01 g reiner Faser wird mit 1 ccm Wasser und 2 Tropfen einer alkoholischen 15–20 proz.  $\alpha$ -Naphthol-lösung versetzt, 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und umgeschüttelt. Liegt eine Pflanzenfaser vor, so tritt tiefviolette Lösung auf; liegt eine Tierfaser vor, so tritt gelblich bis rötlich-braune Färbung ein (wobei Wolle ungelöst bleibt, Seide gelöst wird). — Nimmt man Thymol statt Naphthol, so wird die Lösung (besonders beim Verdünnen) rotviolett.

Je nachdem nun, ob die Faser in Lösung geht oder nicht, und welche Färbung auftritt, kann auf die anwesende Faser geschlossen werden (Molisch):

Violettffärbung:		Schwache oder keine Färbung:	
Faser löst sich sofort auf	{ Pflanzenfaser, ev. mit Seide.	Faser löst sich sofort	{ Seide.
Faser löst sich teilweise auf	{ Pflanzenfaser mit Wolle, ev. auch mit Seide.	Faser löst sich nicht	{ Wolle.
		Faser löst sich teilweise	{ Wolle und Seide.

6. Wolle und Seide. Konzentrierte Schwefelsäure löst Seide in einigen Sekunden auf, während Wolle länger ungelöst bleibt.

In Kalilauge gelöste Wolle gibt mit Nitroprussidnatrium Violettffärbung, Seide (da schwefelfrei) keine Färbung.

In Kalilauge gelöste Wolle gibt auf Zusatz einer Bleisalz-lösung (z. B. Bleizucker) Braun- bis Schwarzfärbung, Seide gibt keine Farbenreaktion.

Kupferoxydammoniak löst Seide (schwer) auf, Wolle bleibt ungelöst.

Natriumplumbatlösung (Bleizucker + Natronlauge bis zum Wiederlösen des Niederschlages) färbt Wolle beim Eintauchen braun, während Seide ungefärbt bleibt.

7. Baumwolle und Leinen. Kindtsehe Probe. Gut vom Appret gereinigte Faser (hierzu sehr geeignet ist Diastafor

s. d.) wird je nach der Dicke  $\frac{1}{2}$ —2 Minuten in englische Schwefelsäure gelegt, mit Wasser gespült, mit den Fingern schwach zerrieben, in verdünntes Ammoniak gelegt und getrocknet. Baumwolle ist durch die Schwefelsäure gallerteartig gelöst, durch Zerreiben und Abspülen entfernt worden, während das Leinen wenig verändert erscheint.

**Baumölprobe.** Die Faser wird in Baumöl getaucht und das überschüssige Öl durch gelindes Pressen mit Fließpapier entfernt. Leinen bekommt ein gallerteartiges, durchscheinendes (etwa geöltem Papier ähnliches) Aussehen, während Baumwolle unverändert bleibt. Auf dunklem Untergrund erscheint die Leinenfaser deshalb dunkel, die Baumwollfaser hell (Frankenheim und Leykauf).

**Rosolsäureprobe.** Wenn man Leinen mit alkoholischer Rosolsäurelösung und dann mit konzentrierter Sodalösung behandelt, so erscheint es rosa gefärbt, während Baumwolle entfärbt wird (Elsner).

**Methylenblauprobe von Behrens.** Die Faser wird in warmer Methylenblaulösung gefärbt und dann in sehr viel Wasser gespült. Durch fortgesetztes Waschen wird die Baumwolle entfärbt, während das Leinen noch deutlich gefärbt erscheint. In einem früheren Stadium zeigt die Baumwolle ein von der Farbe der Flachsfaser verschiedenes Grünblau, was besonders bei Lampenlicht wahrnehmbar ist.

**Cyaninprobe von Herzog.** Die Faser wird in lauwarmer alkoholischer Cyaninlösung während einiger Minuten eingelegt, dann mit Wasser gespült und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Baumwolle wird völlig entfärbt, während die Flachsfaser zu der gleichen Zeit noch eine deutliche Blaufärbung zeigt.

**8. Jute-, Leinen- und Hanffaser.** Phloroglucinprobe nach Hartwich. Man erkennt Jute am leichtesten neben Leinen und Hanf daran, daß sie sich mit Phloroglucin und Salzsäure schön rot färbt, Leinen gar nicht, Hanf höchstens spurenweise.—Die Unterscheidung im Polarisationsmikroskop nach Lenz<sup>1)</sup> ist nach Hartwich nicht immer zufriedenstellend, weil die Polarisationsfarben je nach der Lage der Faser verschieden sein können.

**9. Baumwolle und mercerisierte Baumwolle.** Außer dem mikroskopischen Nachweise der mercerisierten Baum-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1890. 133.

wolle nach Quellung mit Kupferoxydammoniak (s. u. 4) läßt sie sich chemisch durch ihre größere Affinität zu sauren und basischen Farbstoffen (Methylenblau) und durch Chlorzinkjodlösung nach H. Lange<sup>1)</sup> erkennen. Legt man die Faser in eine Chlorzinkjodlösung während etwa 3 Minuten und wäscht dann aus, so wird die gewöhnliche Baumwolle rasch entfärbt, während die mercerisierte Baumwolle länger blau bleibt (5 T. KJ und 1—2 T. Jod in 12—24 T. Wasser gelöst und mit einer Chlorzinklösung, 30 T. in 12 T. Wasser, vermischt).

10. Seide (edle) und Tussahseide. Die edle Seide, oder schlechtweg Seide, von *Bombyx mori* unterscheidet sich von wilder Seide oder Tussahseide (*Bombyx Selene*, *Bombyx Mylitta*) chemisch durch verschiedene Reaktionen.

Chlorzinklösung. Nach Persoz wird die edle Seide durch eine Minute langes Kochen in Chlorzinklösung von 45° Bé gelöst, während Tussahseide kaum angegriffen wird.

Salzsäure. Gemeine (bzw. edle oder Maulbeerseide) Seide färbt sich beim Kochen mit Salzsäure unter starkem Aufquellen und schließlichem Lösen kaum merklich violett. Die Tussahseide (Yamamay, Ailanthusseide u. a. exotische Seiden) färbt sich beim Kochen mit Salzsäure, ohne so stark zu quellen, und ohne sich zunächst zu lösen, deutlich und sicher schmutzig bis reinviolett (v. Höhnel, l. c. S. 211). Die echte Seide löst sich schon in einer halben Minute in kochender Salzsäure, während die exotischen Seidensorten erst nach ca. 2 Minuten langem Kochen gelöst werden. (Die Sericinschicht der echten Seide bleibt als hohler, wellig gekräuselter, verborgener Schlauch zurück.)

Chromsäure. Als bestes Trennungsmittel bezeichnet v. Höhnel (l. c. S. 212) eine „halbgesättigte Chromsäurelösung“, welche eine in der Kälte gesättigte Chromsäurelösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, darstellt. Kocht man edle Seide und Tussahseide eine Minute lang mit dieser Lösung, so wird die edle Seide gelöst, die Tussahseide bleibt ungelöst.

11. Kunstseide und Naturseide. Man kann die verschiedenen Kunstseiden in mehrere Hauptgruppen einteilen: I. Nitrocelluloseseiden (*Chardonnets soie française*, *soie artificielle*; *Viviers soie de France*; *Lehners Kunstseide*, *Artiseta*; *Cadorets*

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1903, 368.

Kunstseide). 2. Celluloseseide (nicht nitrierte) von Langhans, Pauly (Celluloseseide, Glanzstoff), Fremery und Urban usw. 3. Viskoseseiden (Cellulosexanthogenat) von Stearn. 4. Gelatine-seiden von Millar (Vanduraseide) und von Hummel. Die wichtigsten technischen Erzeugnisse sind diejenigen nach den Verfahren von Chardonnet, Lehner und Pauly.

Mikroskopisch unterscheiden sich alle Kunstseiden von der Naturseide sofort durch ihre bedeutendere Dicke, die Gestaltung der Oberfläche und ihre Querschnittsformen. Alle Kunstseiden sind doppelbrechend; im polarisierten Licht betrachtet, zeigen sie das schönste Farbenspiel (außer den Gelatineseiden).

Auch gegen Reagenzien zeigen die Kunstseiden ein total anderes Verhalten als Naturseiden, einerseits was ihre Löslichkeit, andererseits was ihre Färbung anbelangt. Dagegen stimmen die künstlichen Seiden in dieser Hinsicht untereinander ziemlich überein, bis auf die chemisch ganz isoliert dastehende aber unwichtige Gelatineseide.

Konzentrierte Schwefelsäure löst alle künstlichen und natürlichen Seiden schon in der Kälte, Gelatineseide erst beim starken Erwärmen.

Konzentrierte Kalilauge löst künstliche Seide nicht, es findet nur ein Quellen und eine Gelbfärbung von Faser und Lösung statt. Am wenigsten angegriffen werden die Lehnische und die Paulysche Seide.

Alkalische Kupferglycerinlösung<sup>1)</sup> löst edle Seide schon in der Kälte, Tussahseide und Gelatineseide beim Erwärmen; die übrigen künstlichen Seiden werden gar nicht oder sehr wenig angegriffen.

Kupferoxydammoniak löst bei erhöhter Temperatur die natürlichen und künstlichen (außer Gelatineseide) Seiden<sup>2)</sup>.

Halbgesättigte Chromsäurelösung löst schon nach kurzem Stehen in der Kälte alle künstlichen Seiden.

Essigsäure löst nur Gelatineseide beim Kochen vollständig auf, die übrigen Produkte werden gar nicht angegriffen.

<sup>1)</sup> 10 g Kupfersulfat in 100 cem Wasser gelöst + 5 g Glycerin und Ätzkali bis zum Wiederlösen des anfangs entstandenen Niederschlages.

<sup>2)</sup> Nach Lunge-Gnehm, III. S. 1242 bleiben die künstlichen Seiden vollständig unangegriffen, desgleichen Tussahseide.



Konzentrierte Salzsäure greift die künstlichen Seiden in der Kälte nicht wesentlich an. Gelatineseide wie natürliche Seiden lösen sich vollkommen auf.

Chlorzinklösung löst alle künstlichen Seiden.

Ammoniakalische Nickellösung läßt die künstlichen Seiden, sowie Tussah, zum Unterschiede von der Maulbeerseide, unaufgelöst.

Millons Reagens färbt die natürlichen Seiden beim Kochen violett, läßt dagegen die künstlichen Seiden ungefärbt.

Jodlösung färbt letztere intensiv rotbraun. Beim Auswaschen nehmen die Nitroseiden (Collodiumseiden) vorübergehend eine graublaue Färbung an, die Celluloseseide wird dagegen rasch farblos, ohne vorher eine bläuliche Färbung zu zeigen.

Jodlösung und Papierschwefelsäure (v. Höhnel, l. c. S. 102) färben die Nitroseiden tiefblau mit violetterm Stich, die Celluloseseide reinblau, Gelatineseide gelb- bis rotbraun, echte Seide dagegen gelb.

Chlorzinkjod färbt die Nitroseiden und die Celluloseseide in gleicher Weise, die Gelatineseide sowie die echte Seide gelb.

Diphenylaminreagens färbt die Nitroseiden blau, die Celluloseseide gar nicht, echte Maulbeerseide und Tussahseide schwach bis stärker braun.

Brucin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, färbt die Nitroseiden stark ziegelrot, läßt Celluloseseide unverändert; Naturseiden erhalten eine wenig ins Auge fallende Bräunung.

Jod wird von aus Holz hergestellten Kunstseiden (Holzseiden) fast gar nicht absorbiert, von aus Baumwolle hergestellten Produkten, gleichgültig ob nitriert oder nicht, stark absorbiert.

Verbrennung. Gelatineseide entwickelt wie die echten Seiden beim Verbrennen den bekannten unangenehmen Geruch. Celluloseseide verbrennt leicht, fast ohne Rückstand, die Charbonnenseide ebenso leicht mit Hinterlassung von wenig grauer bis weißer Asche. Dagegen verbrennt die Lehneseide nur sehr schwer und langsam, verascht nur unvollkommen und hinterläßt viel kohligen Rückstand (nach v. Höhnel, l. c. S. 225 ff.).

Konzentrierte Salpetersäure läßt die künstlichen Seiden in der Kälte längere Zeit unverändert als die natürlichen Seiden. Beim Kochen lösen sich sämtliche Produkte glatt auf.

Der Geschmack bei echten Seiden ist hart und scharf, bei künstlichen Seiden weich bis sehr weich.

Wassergehalt. Der Wassergehalt ist bei den Naturseiden annähernd derselbe wie bei den künstlichen Seiden (9–11%). Vanduraseide hat einen etwas höheren Wassergehalt (13%).

Die Wasseranziehung findet bei künstlichen Seiden etwas schneller statt als bei der Maulbeerseide.

Erhitzung auf 200°. Seide verliert beim Erhitzen auf 200° nur seinen Wassergehalt (etwa 10–11%), wird dabei stark gebräunt und zerreibbar; Tussah verliert ebensoviel, wird sonst aber kaum verändert und ist schwer zerreibbar. Nitroseiden verlieren 35–45% ihres Gewichtes, nehmen blauschwarze Färbung an, sind zum Teil verkohlt, aber schwer zerreibbar. Celluloseseide verliert 11–12%, wird braun gefärbt und ist sehr leicht zerreibbar. Gelatineseide verliert 18–19%, wird braun gefärbt, verkohlt nicht und ist sehr leicht zerreibbar.

Aschengehalt. Maulbeerseide enthält selten mehr als 0,5% Asche, Nitroseiden etwa 1–1,5%, Celluloseseide etwa 0,1%.

Stickstoffgehalt. Naturseiden enthalten viel Stickstoff, nach Grünberg und Steiger 18,33% (im Fibroin), Nitroseiden nur 0,05–0,15%, Celluloseseide 0,1–0,15%.

12. Verhalten der Faserstoffe zu einigen Farbstoffen.

Krapptinktur färbt Wolle und Seide nicht, Baumwolle gelb, Flachs orange an.

Cochenilletinktur: W. u. S. scharlachrot, Bw. hellrot, Fl. violett. (In Chlorkalklösung eingelegt wird W. u. S. wenig entfärbt, Bw. schnell entfärbt, Fl. langsam entfärbt.)

Fuchsinlösung: W. u. S. rot, Bw. u. Fl. ungefärbt.

Saure Teerfarben: W. u. S. gefärbt, Bw. u. Fl. ungefärbt.

Pikrinsäure: W. u. S. gefärbt, Bw. u. Fl. ungefärbt.

### *Pinchons Untersuchungstabelle.*

Der Übersichtlichkeit halber werden die hierfür gebrauchten Reagenzien in der Tabelle mit folgenden Nummern bezeichnet:

1. a) 10proz. Natron- oder b) Kalilauge.
2. Basische Chlorzinklösung (wie unter Chlorzinkmethode beschrieben, S. 32).
3. 5proz. wässrige Bleiacetatlösung.

4. Chlorwasser.
5. Ammoniak.
6. 5proz. alkoholische Fuchsinlösung.
7. Jodschwefelsäure. a) Schwach weingelbe wässrige Jodlösung; b) Schwefelsäure 1 : 2. Beim Gebrauch wird das Objekt erst mit der Schwefelsäure und dann mit der Jodlösung betupft, oder umgekehrt.
8. Gesättigte wässrige Pikrinsäurelösung.
9. Kupferoxydammoniak (s. S. 20, Nr. 4).
10. Salpetersäure konzentriert.

1	löst alles auf	2	löst alles	{	auf Zusatz von 3 tritt keine Schwärzung ein	{	Seide
			löst teilweise	{	der lösl. Teil wird durch 3 nicht schwarz, der unlösl. Teil wird durch 3 braun bis schwarz	{	Seide u. Wolle
			löst nichts	{	die Faser schwärzt sich durch 3	{	Wolle
	löst nichts	2 löst nichts	4 und 5 färben die Faser nicht	{	4 und 5 färben die Faser rotbraun	{	Neuseeländischer Hanf
					6 färbt die Faser dauernd und 1b färbt die Faser gelb	{	Hanf
					7 färbt 7 färbt blau	{	Flachs
	löst teilweise	2	löst teilweise	{	Färbung mit 6 ist auswaschbar, 1b färbt nicht gelb	{	Baumwolle
					3 schwärzt einen Teil	{	Gemenge von Wolle, Seide und Baumwolle
					1 löst die in 2 unlöslich gebliebenen Teile teilweise; die ungelösten Teile lösen sich in 9	{	
			löst teilweise	{	3 schwärzt nicht	{	Seide und Baumwolle
					8 färbt teilweise gelb, der Rest bleibt ungefärbt	{	
			löst nicht	{	10 färbt teilweise gelb, der übrige Teil bleibt ungefärbt	{	Wolle und Baumwolle
						{	

### Quantitative Fasertrennungen.

Antliche Methode (Anleitung des deutschen Bundesrates vom 6. Febr. 1896) zur Trennung von Wolle und Baumwolle. In einem 1 l fassenden Becherglase übergießt man 5 g Garn mit 200 cem 10proz. Natronlauge, bringt sodann die Flüssigkeit über einer kleinen Flamme langsam (in etwa 20 Minuten) zum

Kochen und erhält dieselbe während weiterer 15 Minuten im gelinden Sieden. In dieser Zeit wird die Wolle vollständig aufgelöst. Bei appretierten Wollengarnen hat der Behandlung mit Natronlauge eine solche mit 3proz. Salzsäure voranzugehen; hierauf ist die Faser solange mit heißem Wasser auszuwaschen, bis empfindliches Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Nach der Auflösung der Wolle filtriert man die Flüssigkeit, trocknet bei gelinder Wärme und läßt die hygroscopische Masse vor dem Wiegen noch einige Zeit an der Luft stehen. Der so erhaltene Rückstand entspricht dem Gehalt an Baumwolle bzw. Pflanzenfasern.

Die Methode ist nicht ganz genau, da 10proz. Natronlauge auch Baumwolle etwas angreift. Das Entappretieren mit 3proz. Salzsäure greift Baumwolle ebenfalls an. Nach Hunger werden in beiden Fällen je 4% der Baumwolle mit gelöst. Hunger schlägt deshalb bei nicht appretiertem Garn der gefundenen Baumwolle als Korrektur 4% zu, verwirft dagegen diese Methode zur Bestimmung appretierter Mischgarne. Zur Entappretierung ließe sich an Stelle von Salzsäure Diastafor (s. d.) anwenden, welches die Gewebe durchaus nicht angreift.

S. Kapff<sup>1)</sup> modifiziert die Natronmethode wie folgt. Zirka 5 g des zu untersuchenden Musters werden genau abgewogen. Bei der Anfangswägung, wie bei allen übrigen Wägungen ist auf einen normalen Feuchtigkeitsgehalt zu achten, wobei man am zweckmäßigsten nach den Normen der königlichen technischen Versuchsanstalt in Charlottenburg einen Feuchtigkeitsgrad von 65% als normal annimmt. Die abgewogene Probe wird zwecks Entfettung zweimal mit je 50–75 cem Äther durchgeknetet, gut ausgepreßt und im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Hierauf wäscht man die Probe in lauwarmem, mit einigen Tropfen Ammoniak versetztem destillierten Wasser, wodurch Seife, Schmutz, lösliche Appreturstoffe usw. entfernt werden. Bei stark appretierten Stoffen bewegt man dann noch das Muster ca. 15 Minuten lang in einer heißen Lösung von 2 cem konzentrierter Salzsäure in 100 cem Wasser und spült dann wieder gründlich mit heißem Wasser. Nun trocknet man im Trockenschrank bei 100–110° und läßt hierauf die Probe einen Tag oder über Nacht in der Zimmerluft liegen. Die so erhaltene Faser besteht aus reiner Wolle und Baum-

<sup>1)</sup> Textil-Ztg. 1900, 462.

1849

667.2

N07

wolle, sie wird gewogen und aus dem erhaltenen Gewichtsverlust berechnet man, sofern dies nötig, die Verunreinigung, Beschwerung usw. Hierbei wird auch bei ganz reiner, unappretierter Ware ein Verlust konstatiert werden, da durch Salzsäure, Wasser und Äther auch solche Stoffe entfernt werden, welche die technisch reine Wolle und Baumwolle von Natur enthalten und da die Fasern etwas angegriffen werden. Beträgt der Verlust nicht mehr als 2–3%, so darf er nicht als Appretur bezeichnet werden, sondern bleibt unbeachtet, da Baumwolle und Wolle zu etwa gleichen Teilen an Gewicht abnehmen. Bei größeren Verlusten als 2–3%, werden 2% für natürliche Faserverluste berechnet. Wird also z. B. ein Verlust von 10% experimentell gefunden, so werden 8% der Appretur zugeschrieben. Das derart gereinigte Fasermaterial wird nun 15 Minuten in einer 2proz. Auflösung von Natronhydrat oder in einer Natronlauge von 3–4° Bé gekocht, wodurch sämtliche Wolle gelöst wird. Die übrigbleibende Baumwolle wird erst mit Wasser, dann mit  $\frac{1}{4}$  Liter mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser und schließlich wieder mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Die Baumwolle wird ausgedrückt, bei 100–110° getrocknet, ca. 12 Stunden an der Luft liegen gelassen und gewogen. Zu dem erhaltenen Gewicht werden 3,5% hinzugerechnet. Ein Mißstand bei dieser Methode ist deren lange Dauer, da das Resultat erst am 2.–3. Tage festgestellt wird. Man kann aber das Verfahren dadurch abkürzen, daß man (statt von luftfeuchter Ware auszugehen) von bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Faser ausgeht und die übrigbleibende Baumwolle gleichfalls bei dieser Temperatur trocknet und wägt. Dem so erhaltenen Baumwollgewicht werden zunächst 3,5% für Abkochverlust zugeschlagen. Dieses Gewicht wird von dem Trockengewicht der gereinigten Mischung abgezogen, wodurch auch das Gewicht der trockenen Wolle erhalten wird. Der Baumwolle werden hierauf noch 8%, der Wolle 17% zugeschlagen, entsprechend dem diesen Fasern eigentümlichen, natürlichen Feuchtigkeitsgehalt, wie er bei der Konditionierung angenommen wird. Außerdem wird noch 2% auf die Wolle geschlagen (im ganzen also 19%), da die technisch reine Wolle 2% bei der Ätherextraktion verliert. Aus der Summe beider Zahlen wird dann die prozentuale Zusammensetzung berechnet. — Die nicht abgekürzte Methode mit luftfeuchter Faser verdient nach Kapff den Vorzug (Privat-

mitteilung), weil das Konditionsgewicht durchaus nicht für alle Baumwollen und Wollen stimmt und das Arbeiten mit getrockneter Faser mehr Arbeit und Aufmerksamkeit beansprucht und sehr gute Trockenvorrichtungen (Konditionierapparate) verlangt.

v. Höhnelt (l. c. S. 212) gibt folgende drei Methoden zur quantitativen Trennung von Wolle, Baumwolle, Tussahseide und echter Seide an, wobei man sich mehrerer kontrollierender Methoden bedienen kann.

Salzsäure und Kalilauge. Man löst durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in einer halben Minute die echte Seide heraus; aus dem Rückstande durch längeres Kochen mit Salzsäure die exotische Seide (Tussah u. ä.), während das restierende Gemenge von Baumwolle und Schafwolle durch Kochen mit Kalilauge leicht in seine Bestandteile zerlegt wird. Baumwolle bleibt ungelöst.

Kalilauge und Salzsäure. Oder man kocht längere Zeit mit Kalilauge (Rückstand A = Baumwolle + Tussah); eine zweite gleiche Probe wird mit Salzsäure länger gekocht (Rückstand B = Baumwolle + Schafwolle); Rückstand A wird mit Salzsäure in Baumwolle und Tussah zerlegt und von Rückstand B die Baumwolle abgezogen. Die Quantität der echten Seide ergibt sich durch Subtraktion.

Chromsäure. Oder man löst endlich durch Kochen mit halbkonzentrierter Lösung von Chromsäure (s. S. 24) die echte Seide und die Schafwolle heraus. Aus dem Rückstande (Baumwolle und Tussah) wird die Tussahseide durch konzentrierte Salzsäure gelöst. Eine frische Probe mit Salzsäure, etwa 3 Minuten gekocht, gibt einen Rückstand von Baumwolle und Schafwolle, der durch Kalilauge getrennt werden kann; oder man bestimmt die Schafwolle durch Abzug der oben bestimmten Baumwolle. Den vierten Bestandteil bestimmt man wieder durch Subtraktion der drei gefundenen.

Chlorzinkmethode (Rémont) zur Trennung von Seide, Wolle und Baumwolle. Man nimmt vier Proben von je 2 g und untersucht davon zunächst drei Teile, den vierten legt man zurück.

a) Bestimmung der Appretur und Farbe. Man taucht die drei Proben von je 2 g in etwa 200 cem einer 3 proz. Salzsäure und kocht 15 Minuten. Bei stark gefärbter Brühe wiederholt man die Salz-

säureextraktion mit frischer Salzsäure, wäscht gut, drückt aus und trocknet. Der Gewichtsverlust = Farbe und Appretur.

b) Trennung der Seide. Einer der ausgekochten Teile wird beiseite gestellt und die beiden anderen in eine kochende Lösung von basischem Zinkchlorid (sp. G. 1,6–1,7) getaucht und 15 Minuten auf dem Wasserbade belassen. Alsdann wird bis zum Verschwinden der Zinkreaktion (Schwefelammonium) ausgewaschen, ev. durch wiederholtes Ausdrücken in einem Stückchen Leinwand unterstützt, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem Seidengehalt. (Die Chlorzinklösung wird erhalten, indem man 1000 T. geschmolzenes Chlorzink mit 850 T. Wasser und 40 T. Zinkoxyd bis zur völligen Lösung erhitzt.)

c) Trennung der Wolle. Einer der von Seide nach b) befreiten Teile wird beiseite gesetzt, der andere in 60–80 cem Natronlauge von 1,5% getaucht und ca. 15 Minuten lang gelinde gekocht, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der durch die Prozedur entstandene Gewichtsverlust entspricht dem Wollgehalt der Ware.

d) Baumwolle bzw. Pflanzenfaser. Der zurückbleibende Rest entspricht der Baumwolle, wozu noch 5% hinzugerechnet werden, weil sich ein Teil der Baumwolle durch obige Behandlungen löst. Die 5% werden meist von der Wolle in Abzug gebracht.

Die einzelnen Teile werden bei 100° getrocknet und dann 24 Stunden der Luft ausgesetzt. Der vierte unbehandelte Teil von 2 g dient zur Kontrolle des Wassergehaltes. Auch er wird bei 100° getrocknet und 24 Stunden der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Wenn sein Gewicht dann nicht 2 g beträgt, sondern mehr oder weniger, so wird dieses Endgewicht auch für die übrigen Proben als maßgebend in Rechnung gebracht.

Andere Analytiker ziehen es vor, alle Proben nicht auf lufttrockene sondern auf trockene, bei 105–110° bis zur Konstanz getrocknete, Faser zu beziehen.

### *Kunstwolle.*

Man versteht unter Kunstwolle ein Erzeugnis, welches aus alten und ungebrauchten Wollabfällen oder aus Abfällen wollener Gewebe hergestellt ist. Mit diesen werden meist auch gebrauchte Seiden-, Leinen-, Baumwollfasern usw. verarbeitet. Man unterscheidet: Shoddy (langhaariges Material, aus

ungewalkten Stoffen usw.), Mungo (kurzfaseriges Material, geringwertiger als Shoddy, aus gewalkten Stoffen), Extrakt oder Alpaka (durch Carbonisation halbwoLLener Lumpen erhalten). — Kunstwolle wird im allgemeinen durch Alkalien rascher angegriffen als frisches Wollhaar. — Zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile kocht man die Kunstwolle, wie oben beschrieben, mit Natronlauge, wobei Seide und Wolle gelöst werden, Baumwolle und Leinen ungelöst bleiben. Um die Seide neben der Wolle zu bestimmen, behandelt man entweder nach Rémont (s. S. 31) mit Chlorzinklösung oder nach einer anderen der beschriebenen Trennungsmethoden. — Der Wassergehalt wird durch Trocknen bei 105°, der Fettgehalt durch Extraktion mit Äther im Soxhlet ermittelt.

Auch kann die Kunstwolle unter dem Mikroskope ziemlich genau analysiert werden. Man bereitet sich mit größtmöglicher Sorgfalt einige Präparate von gutem Durchschnitt und achtet darauf, daß die einzelnen Fasern möglichst parallel liegen. Bei einer 30–60fachen Vergrößerung notiert man alsdann, wieviel von jeder Faserart in den Präparaten enthalten sind. In dieser Weise erhält man das ungefähre Mischungsverhältnis. Die meisten Kunstwollen zeigen unter dem Mikroskope verschiedenfarbige Wollfäden. Das Haar ist ferner nie so regelrecht gebaut wie bei frischer Wolle, hat meist einen unkonstanten Durchmesser, verengt sich in seinem Verlauf allmählich oder plötzlich, erweitert sich dann mit einer unförmigen Ausbuchtung, um sich wieder zu verdünnen. An manchen Stellen sind die Schuppen verloren gegangen, an anderen ist das Haar gezerzt. Die Länge der Wollhaare ist meist eine geringe, die Enden der Fasern sind gewöhnlich stark zerfasert.

Die Untersuchung gefärbter und veredelter Faserstoffe auf Art der Färbung, Beizung, Erschwerung der Seide usw. bildet ein großes, separates Kapitel von Faseruntersuchungen und ist in meinem Buche: „Koloristische und textilchemische Untersuchungen“ (Verl. von Julius Springer, 1903) ausführlich abgehandelt worden.

### *Mikroskopische Untersuchung der Gespinnstfasern.*

Eine noch wesentlich größere Bedeutung als der chemischen kommt der mikroskopischen Untersuchung der Gespinnstfasern zu. Die ausführliche Behandlung dieses Gebietes liegt außerhalb des



Rahmens dieser Arbeit. Es sei nur eine Zahl mikroskopischer Bilder reproduziert und im übrigen auf Spezialwerke, in erster Linie auf das mehrfach erwähnte, vorzügliche Werk von v. Höhnel „Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe“ (1905) verwiesen<sup>1)</sup>, dem auch die mikroskopischen Bilder zum größten Teil entnommen sind (s. Tafeln I und II).

Die Herstellung von dünnen Querschnitten geschieht nach v. Höhnel (l. c. S. 29) in der Weise, daß man ein aus möglichst parallel gelegten Fasern bestehendes kleines Bündel mit einer dicken, etwas beigesetztes Glycerin enthaltenden Gummilösung durchtränkt und bestreicht und dann gut trocknen läßt. Die Gummilösung darf weder zuviel noch zu wenig Glycerin enthalten. Im ersteren Falle wird das durchtränkte Faserbündel nicht hart, im letzteren Falle wird es beim Trocknen spröde und zerbricht beim Versuche, Querschnitte daraus zu erzeugen. Das getrocknete Bündel wird zwischen zwei Korke gelegt, fest eingeklebt und gebunden. Nun kann man mit einem scharfen Rasiermesser beliebig dünne Querschnitte erzeugen, welche möglichst senkrecht zur Achse der Faser herausgeschnitten sein sollen. Beim Schneiden der Faser soll man nicht trachten, Querschnitte durch das ganze Bündel zu erhalten, sondern kleine, möglichst dünne Stücke abzuschneiden. Die erhaltenen Schnitte bringt man in einen ganz kleinen Tropfen Wasser auf dem Objektträger, weil in einem größeren Tropfen die Querschnitte sich zu sehr zerstreuen und dann schwer aufzufinden sind. Nach Hartwich<sup>2)</sup> wird eine geeignete Gummi-Glycerin-Komposition erhalten, indem 70 g Gummi arabie. in 70 cem Wasser langsam gelöst werden; 4 g Hausenblase läßt man ferner in 16 cem warmen Wassers quellen und drückt durch Musselin. 10 g dieser Lösung werden der Gummilösung zugefügt, das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt und 12 g Glycerin hineingemischt.

Die Trennung der Faserbündel (Maceration) in ihre Elemente geschieht, wenn man die Einzelbast- oder Sklerenchymfaser untersuchen will, entweder mit Hilfe des Schulzesechen Gemisches (d. i. Salpetersäure, welche mit etwas chlorsaurem Kali versetzt ist) oder mit verdünnter Salpetersäure allein oder mit

<sup>1)</sup> Näheres über die Technik der Mikroskopie s. Hager-Mez: Das Mikroskop und seine Anwendung, 9. Aufl. 1904.

<sup>2)</sup> Lunge-Gnehm, III, S. 1218.

Kalilauge in der Eprouvette. Hierbei wird aber der Holzstoff zerstört und die Fasern quellen (besonders bei Kalilauge) etwas an, so daß sie ihre mikrochemischen Eigenschaften und Dickenverhältnisse ändern. v. Höhnelt (l. c. S. 29) trennt die Faserbündel in ihre Elemente auch auf dem Objektträger selbst mit kalter Chromsäurelösung. Man läßt einige Minuten einwirken, ersetzt dann die Chromsäure durch Wasser und trennt die Faserelemente voneinander vollends durch Quetschen mit dem Deckglase. Hierbei wird zwar durch die Chromsäure keine störende Quellung bewirkt, hingegen aber der Holzstoff wie mit Salpetersäure herausgelöst. — Nach der Vétillardschen Methode wird die mikrochemische Reaktion der Fasern nicht verändert. Danach wird die Faser in einer 10proz. wässrigen Soda- oder Pottaschelösung eine halbe Stunde lang gekocht, gut mit Wasser ausgewaschen und zwischen den Fingern zerrieben. Die so behandelte, vollständig getrennte Faser kann man in Glycerin oder nach Anwendung der Jod- und Schwefelsäurereaktion betrachten. Nach Gnehm verlangt die Methode oft ein tagelanges Kochen, was aber nicht zu umgehen ist, wenn der Holzstoff erhalten bleiben soll.

Reproduktionen der wichtigsten Faserstoffe s. die Tafeln I und II am Schlusse der Arbeit.

## Wasser.

Die Anforderungen, die an ein Wasser, welches in der Textilveredelungs-Industrie eine sehr wichtige Rolle spielt, sind sehr verschiedene und richten sich nach den jeweiligen Verwendungsarten. Eine allgemeine Norm für gutes oder brauchbares Wasser kann um so weniger aufgestellt werden, als bisweilen das Hauptprinzip der Güte eines Wassers, dessen Reinheit durchbrochen wird und für manche Zwecke Wasser mit einem bestimmten Kalkgehalt gefordert wird. Unter „Reinheit“ wird sowohl Klarheit als auch ein möglichst geringes Quantum an gelösten, speziell Härte bedingenden Salzen verstanden. Für die Zwecke der Kesselspeisung kommt in allererster Linie der Gehalt an Kalk- und Magnesiumsalzen und korrodierend wirkenden Bestandteilen, für die Zwecke der eigentlichen Färberei außerdem der Gehalt an Eisen mit in Frage. Die übrigen Bestandteile des Wassers können je nach Umständen von größerer, geringerer oder ganz ohne Bedeutung sein.

Trübe, unreine und harte Wässer werden vielfach einer Reinigungsprozedur unterworfen: Das Wasser wird filtriert oder gereinigt (enthärtet) und so seinen jeweiligen Zwecken angepaßt.

In nachfolgendem sind die Untersuchungen der Einzelbestandteile besprochen worden, wobei den wichtigsten derselben — der Bestimmung der Härte — der weiteste Raum gewidmet wurde. Die Bestimmung des Ammoniaks, der salpetrigen Säure und der Salpetersäure ist gleichfalls ausführlich besprochen, nicht weil diese Bestandteile im Wasser für die Färberei von großer Wichtigkeit sind, sondern weil die Bestimmungen dieser Substanzen in der allgemeinen Untersuchungstechnik häufig vorkommen.

Aussehen. Es ist festzustellen, ob das Wasser klar oder trübe, farblos oder gefärbt ist. In der Regel genügt eine bloße Feststellung in einem größeren Becherglase oder einem hohen Glaszylinder. Bei genauer Prüfung würde sich der Vergleich in einer

längeren Glasröhre neben destilliertem Wasser empfehlen (70 cm lang, 20 mm breit). Das Glas sei einwandsfrei farblos.

Der Geruch kann am besten bei 40–50° C wahrgenommen werden, wobei bisweilen Grubengas, Schwefelwasserstoff o. ä. beobachtet wird.

Der Geschmack wird am besten bei 15–20° C geprüft, wobei erdiger, schlammiger, tintiger Geschmack usw. festgestellt werden kann.

Die Reaktion, ob sauer, neutral oder alkalisch, wird mit empfindlichem Lackmuspapier in der Kälte und in der Hitze festgestellt, wobei die Beobachtungsdauer auf einige Minuten auszu dehnen ist. Ferner kann mit alkoholischem Phenolphthalein kalt und heiß geprüft werden.

Auf etwaigen Bleigehalt wird mittels Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatriumlösung geprüft.

Schwefelwasserstoff kann mit Hilfe von Bleiacetatpapier oder alkalischer Bleilösung konstatiert werden.

Ammoniak wird qualitativ mittels Nebblers Reagens nachgewiesen (s. S. 16 und 17).

Salpetrige Säure weist man z. B. mit mineral-saurer Jodkaliumstärkelösung,

Salpetersäure mittels der Diphenylaminreaktion oder einer anderen geeigneten Reaktion nach (s. S. 16 u. 17).

Rückstand. 100–250 ccm des Wassers werden in einer gewogenen Platin- oder Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bei 105° C getrocknet, gewogen und auf Gramme in 100 000 T. (= 100 l) oder auf mg pro l berechnet.

Suspendierte Bestandteile (Schlamm). 100–250 bis 1000 ccm werden durch ein bei 105° C getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet, gewogen und auf 100 Liter berechnet. Da sich ungelöste Bestandteile oft fest an dem Boden des Gefäßes ansetzen, ist es erforderlich, gut durchzuschütteln. Zu empfehlen ist eine mikroskopische Untersuchung der suspendierten Bestandteile. Durch Einäscherung des Filterinhalts können die organische Substanz und die unorganischen Bestandteile einzeln bestimmt werden.

*Organische Substanz.* a) Annähernd. Der Wasserbadrückstand eines bestimmten Wasserquantums wird über freier Flamme geglüht, mit Ammoniumcarbonat befeuchtet, nochmals

geline geglüht und gewogen. Der Gewichtsverlust, auf 100 Liter Wasser berechnet, stellt den Gehalt an organischer Substanz dar (Glühverlust).

b) Genau. 100 cem des Wassers (im Meßkölbchen, nicht Pipette abgemessen) werden in einem 300 cem-Kolben mit 10 cem verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und 10 oder 20 cem  $\frac{1}{100}$ -n. Chamäleonlösung genau (vom Beginn des Aufwallens gerechnet) 10 Minuten lang gekocht. Ist die Lösung entfärbt, so wird weiteres Chamäleon zugesetzt. Dann wird die Lösung auf etwa 70° abgekühlt, mit einem genau abgemessenen, überschüssigen Quantum  $\frac{1}{100}$ -n. Oxalsäure entfärbt und der Überschuß mit  $\frac{1}{100}$ -n. Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rötung zurücktitriert. Die Berechnung findet der Einheitlichkeit wegen auf von 100 l Wasser verbrauchtes Kaliumpermanganat statt; bisweilen berechnet man auch auf verbrauchten Sauerstoff.

Enthält das Wasser bestimmbare Mengen salpetriger Säure, so wird von dem verbrauchten Chamäleon pro 1 T.  $N_2O_3$  1,66 T. Chamäleon in Abzug gebracht; enthält es beträchtliche Mengen Ammoniak, so muß das Wasser zuvor durch Eindampfen auf annähernd die Hälfte des ursprünglichen Volumens von demselben befreit werden.

Der Gehalt an organischen Substanzen ist in der Färberei in sehr vielen Fällen, namentlich bei der Herstellung heller, lebhafter Färbungen störend, da er die Nuance trübt. Es sind auch Fälle bekannt, wo die organische Substanz gewisse Teerfarbstoffe zerstört und Nebenprozesse beim Beizen der Wolle mit Kaliumbichromat verursacht hat.

**Chlor.** Der Chlorgehalt kann gewichtsanalytisch und titrimetrisch bestimmt werden. Letzterer Weg, als der einfachere und genauere, verdient den Vorzug. 25—50—100 cem des (ev. neutralisierten Wassers) werden mit  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung und neutralem Kaliumchromat als Indicator titriert, bis eben Braunfärbung eintritt. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung = 0,003545 g Chlor oder = 0,00585 g Kochsalz. Da zur schwachen Rötung der Flüssigkeit ein Überschuß von 0,2 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung erforderlich ist, so bringt man eine Korrektur an, indem man 0,2 cem von der verbrauchten Menge abzieht (pro 100 cem Flüssigkeit).

**Salpetersäure.** a) Nach Trommsdorff-Marx. 25 cem des Wassers werden in einem Kölbchen mit Indigolösung titriert, bis

auf Zusatz von 50 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure eben schwach grüne Färbung auftritt. Zur annähernden Orientierung kann die Schwefelsäure zuerst zugegeben und mit Indigolösung bis zur schwachgrünen Färbung titriert werden. Bei genauer Bestimmung muß dann erst Indigolösung und zuletzt Schwefelsäure zugegeben werden. Um den richtigen Moment zu treffen, muß meist eine Reihe von Versuchen angestellt werden, da die Lösung nach dem Zusatz der Schwefelsäure weder gelb noch blau sein darf. Falls der Orientierungsversuch zeigt, daß das Wasser in 25 ccm mehr als 3-4 mg  $\text{N}_2\text{O}_5$  enthält, so muß das Wasser entsprechend mit destilliertem Wasser verdünnt werden. Der Wirkungswert der Indigolösung wird empirisch in gleicher Weise gegen eine Lösung von 1,872 g Kaliumnitrat im Liter festgestellt; jedes ccm dieser Lösung entspricht 1 mg  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Die Beschaffenheit der Indigolösung ist von größter Wichtigkeit. Die Handels-Indigokarmin sind vielfach wegen ihres unscharfen Farbenüberganges ungeeignet. Nach den Vorschriften der B. A. & S. F.<sup>1)</sup> wird wie folgt verfahren. 1 g chemisch reines Indigotin (bzw. Indigo rein) in Pulver wird mit 6 ccm. Schwefelsäure-Monohydrat übergossen, mit einem Glasstabe sorgfältig verrührt und 5-6 Stunden bei 40-50° C stehen gelassen. Alsdann wird in Wasser gegossen, filtriert und zu 1 l aufgefüllt. Diese 0,1 proz. Lösung wird nach Belieben verdünnt. Für Salpetersäurebestimmungen wählt man die Konzentration nach Trommsdorff-Marx so, daß 6-8 ccm derselben 1 ccm Kaliumnitratlösung (= 1 mg  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) entsprechen.

Sind größere Mengen organischer Substanz zugegen, so ist diese durch Chamäleon vorher zu entfernen. Für salpetrige Säure, die auf den Indigo ebenfalls einwirkt, kann man eine Korrektur anbringen, indem man für 1 T.  $\text{N}_2\text{O}_3 = 0,473$  T.  $\text{N}_2\text{O}_5$  in Abrechnung bringt (Tiemann-Kubel).

b) Das Frerichsche Verfahren<sup>2)</sup> beruht darauf, daß die Nitrate durch Salzsäure glatt in Chloride übergeführt werden. Man hat also nur nötig, den ursprünglichen Chlorgehalt zu titrieren, mit Salzsäure zur Trockne einzudampfen (ev. wiederholt), mit Wasser aufzunehmen und wieder zu titrieren. Die Differenz beider Titrationsen entspricht dem Salpetersäuregehalt. Hierbei muß die Anwesenheit

<sup>1)</sup> Indigobroschüre S. 80.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 1903, 241; Chem.-Ztg. Rep. 1903, 69.

von Kohlensäure ausgeschlossen sein, da die Carbonate ebenfalls in Chloride übergeführt werden. Um die Carbonate des Calciums und des Magnesiums, sowie auch etwaige Eisen- und Tonverbindungen sowie Silikate zu entfernen, dampft man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Wasser. Das Filtrat, welches die Gesamtmenge der Chloride und Nitrate und einen Teil der Sulfate enthält, wird alsdann zur Bestimmung benutzt. Statt dieser Hilfsoperation, die außerdem etwaig vorhandene Alkalicarbonate nicht entfernt, arbeitet Drawe<sup>1)</sup> wie folgt. Er bestimmt 1. den Chlorgehalt des gegebenen Wassers, 2. die Alkalinität des Wassers durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure und 3. den Chlorgehalt des mit Salzsäure nach Frerichs eingedampften Wassers, zieht vom letzten Chlorbefund den Chlorgehalt des Originalwassers und denjenigen aus der Alkalinität gefundenen Wert ab und berechnet den so erhaltenen Chlorgehalt auf die äquivalente Menge Salpetersäure, wobei er Resultate erhält, die mit den tatsächlichen Verhältnissen gut übereinstimmen. Beispielsweise verbrauchten 100 ccm eines Wassers nach dem Eindampfen mit Salzsäure 4,17 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, 100 ccm des ursprünglichen Wassers erforderten bei der Chlortitration 1,42 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, die Carbonate hatten in 100 ccm Wasser zur Neutralisation 1,55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure verbraucht. Demnach stammten von der Zersetzung der Nitrate durch Salzsäure  $4,17 - 1,42 - 1,55 = 1,20$  ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung und das Wasser enthielt im l 0,0648 g ( $1,2 \cdot 0,0054 \cdot 10$ ) oder 64,8 mg  $N_2O_5$ . — Oder man verwendet von vornherein mit  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure (Methylorange) neutralisiertes Wasser, führt darin die Chlorbestimmung aus und setzt in einem anderen Teile des neutralisierten Wassers durch Eindampfen mit Salzsäure die Nitrate in Chloride um, titriert wieder auf Chlor und berechnet die gefundene Differenz im Chlorgehalt auf Salpetersäure.

*Colorimetrische Salpetersäurebestimmung* mit Brucinschwefelsäure. Die Bestimmung gelingt am besten bei einem Salpetersäuregehalt von 2–30 mg im l, nötigenfalls ist zu verdünnen oder einzudampfen. 10 ccm des Wassers werden in einem 50 ccm-Kölbehen mit einer Messerspitze reinen Brucins und einigen Tropfen Schwefelsäure und nach erfolgter Lösung des Brucins mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Letztere

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1906, 530.

wird langsam am Rande zufließen gelassen. Die nitrathaltigen Wässer färben sich gelb. Aus der Intensität der Färbung wird durch Vergleich mit einem blinden Versuch der Salpetersäuregehalt berechnet: 10 cem destilliertes Wasser, wie oben mit Brucin und Schwefelsäure versetzt, werden in noch ganz heißem Zustande mit einer Nitratlösung (0,1872 g : 1000; 1 cem = 0,1 mg  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) tropfenweise titriert, bis der Farbenton mit demjenigen des zu prüfenden Wassers identisch ist. Jedes 0,1 cem verbrauchter Nitratlösung entspricht 1 mg  $\text{N}_2\text{O}_5$  im l. Das glastechnische Institut von Dr. Karl Kiß in Budapest stellt für diesen Zweck besonders konstruierte zylinderförmige, langhalsige Glasfläschchen von etwa 3 cm Durchmesser und 50 cem Inhalt her, welche zwei Marken von 10 und 30 cem tragen. Bei Anwendung dieser Fläschchen empfiehlt es sich, nitratreiche Wässer bis auf etwa 10 mg  $\text{N}_2\text{O}_5$  im l zu verdünnen.

*Colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks.* Nach J. König<sup>1)</sup> liefern die colorimetrischen Bestimmungen des Ammoniaks, der salpetrigen Säure und des Eisens richtigere Werte als die maß- und gewichtsanalytischen Methoden, weil diese Bestandteile im Wasser in geringen Mengen vorzukommen pflegen.

König verwendet wie Frankland und Armstrong für die Bestimmung des Ammoniaks als Vergleichslösung eine Lösung von 3,147 g reinen, fein gepulverten und bei 100° getrockneten Chlorammoniums im l, wovon 1 cem = 1 mg Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) entspricht; 50 cem dieser Lösung werden weiter zu 1 l verdünnt, von welcher Lösung, die zu den Vergleichen benutzt wird, 1 cem = 0,05 mg  $\text{NH}_3$  enthält. — Zur Entfernung der Kalk- und Magnesiasalze werden 300 cem des Wassers, in dem sich Ammoniak vermittle Neblers Reagens qualitativ nachweisen läßt, in einem verschließbaren Zylinder mit 2 cem Sodalösung (1 T. Krystallsoda, ammonfrei, : 2 T. Wasser) und 1 cem Natronlauge (1 : 2) versetzt, verschlossen, durchgeschüttelt und bis zum Absetzen des Niederschlages beiseite gesetzt. Die überstehende klare Lösung wird abgossen (nötigenfalls unter Kautelen, ammonfreies Filter, ammonfreie Atmosphäre, filtriert), 100 cem abgemessen, mit 1–2 cem Neblers Reagens versetzt und die entstandene Gelb- bis Orangefärbung mit einer Reihe von Vergleichslösungen der

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1897, 599.



Chlorammonflüssigkeit verglichen. Diese werden aus 100—80 ccm destillierten Wassers unter Zusatz von 1, 2, 5, 10, 15, 20 ccm der Typelösung (1 ccm = 0,05 mg  $\text{NH}_3$ ) bereitet. Nach einem annähernden Vergleich der Farbintensität wird durch Verdünnen oder Verstärken der blinden Lösung diese genau auf die Tiefe der Färbung gebracht, welche das zu untersuchende Wasser liefert. Aus der zugesetzten Menge der Typelösung ergibt sich alsdann direkt der Ammoniakgehalt des Wassers in 100 ccm und durch Multiplikation mit 1000 in 100 l des Wassers. Bei zu großem Ammoniakgehalt des Wassers empfiehlt sich eine Verdünnung desselben mit destilliertem Wasser. Eine weitere Verdünnung, als dem Gehalt von 0,25—0,5 mg Ammoniak pro 100 ccm Wasser entsprechen würde (= Zusatz von 5—10 ccm Typelösung), ist unnötig.

König hat für diese sowie die folgenden Bestimmungen spezielle Colorimeter mit Farbstreifen gebaut, welche es unnötig machen, jedesmal Vergleichslösungen herzustellen (bei Rob. Muencke-Berlin erhältlich).

Bei einem Gehalt von 4 mg Ammoniak in 100 ccm Wasser kann das Ammoniak auch durch Destillation eines l Wasser mit gebrannter Magnesia titrimetrisch bestimmt werden. Unreine, besonders eiweißhaltige Wässer müssen destilliert und das Ammoniak im Destillat bestimmt werden.

*Colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure.* Nach demselben Prinzip wird auch salpetrige Säure und Eisen bestimmt. Man geht entweder von reinem Natriumnitrit oder besser von Silbernitrit aus, das durch Fällung einer konzentrierten Natriumnitritlösung mit Silbernitrat, Filtration, Auswaschen, Umkrystallisieren aus wenig kochendem Wasser und Trocknen rein erhalten wird. 0,406 g des reinen, trocknen Silbernitrits werden in einem l-Kolben mit heißem Wasser gelöst, mit Kochsalzlösung gefällt, ohne zu filtrieren zu 1 l aufgefüllt und nach dem Durchmischen beiseite gestellt, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat. Von der klar überstehenden Flüssigkeit werden 100 ccm abpipettiert, zu 1 l verdünnt und diese Lösung nach dem Durchmischen zu den Versuchen als Vergleichs-Typelösung verwendet. 1 ccm = 0,01 mg salpetrige Säure ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ). Mit Hilfe von Jodzinkstärkelösung wird alsdann die bekannte Reaktion erzeugt und, wie beim Ammoniak besprochen, vergleichend vorgegangen.

König normiert für seine bleibenden Farbentöne 1,5, 2,5, 5, 10, 15, 20 cem Nitritlösung auf 100 cem destilliertes Wasser, 2–3 cem Jodzinkstärkelösung, 3–1 cem Schwefelsäure (1 : 3) und beobachtet 1–5 Minuten. Letzteres muß von jedem Beobachter individuell gehandhabt werden, wobei zu beachten ist, daß der Farbenton um so blauer wird, je länger man stehen läßt. — Ist die Färbung schwächer, als 1 cem Nitritlösung entspricht, so kann die salpetrige Säure als quantitativ nicht bestimmbar bezeichnet werden (unter 0,1 mg  $\text{N}_2\text{O}_3$  im l). Bei zu starker Blaufärbung wird das Wasser mit destilliertem Wasser verdünnt, was bei einem Gehalte von über 0,05 mg  $\text{N}_2\text{O}_3$  in 100 cem Wasser beginnen würde. Die Prüfung muß bei Abschluß von direktem Sonnenlicht vorgenommen werden. Organische Substanz wirkt nur ein, wenn sie in sehr großer Menge vorhanden ist. Trübe und gefärbte Wässer können durch 3 cem Sodalösung (1 : 3), 0,5 cem Natronlauge (1 : 2) und einige Tropfen Alaunlösung (1 : 10) pro 100 cem Wasser geklärt werden. Bei einem sehr hohen Gehalt des Wassers an salpetriger Säure kann diese mit  $\frac{1}{100}$ -n. Chamäleonlösung titriert werden.

Anstatt das ausgeschiedene Jod colorimetrisch als Jodstärke zu bestimmen, kann die Lösung auch mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung titriert werden. Man nimmt alsdann eine Wartezeit von 5 Minuten als normal an und verwendet eine Thiosulfatlösung, von der jedes cem 0,1 mg  $\text{N}_2\text{O}_3$  entspricht. Eine solche Lösung wird erhalten, wenn man 26,3 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung oder 0,6526 g reines Salz ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) zu 1 l löst. Nach Beendigung der Titration darf sich die Lösung innerhalb 10 Minuten nicht bläuen; andernfalls war die Austreibung der Luft bzw. des Stickstoffmonoxydes keine vollständige.

An Stelle der Jodzinkstärkelösung kann für die Bestimmung der salpetrigen Säure noch zweckmäßiger die Grießsche Reaktion (s. u. Lösungen S. 18) benutzt werden. Diese Methode hat den Vorzug, daß hierbei organische Substanz und andere Verunreinigungen nicht in dem Maße einwirken, die Beobachtungsdauer keine schwankenden Resultate liefert und die erzeugte Färbung stabiler ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Geelmuyden, Zeitschr. f. anal. Chem. 42. 276; Richardson und Hollings, Zeitschr. f. angew. Chem. 16. 1232; Lunge-Winkler, l. S. 795.

*Colorimetrische Bestimmung des Eisens.* Der Bestimmung des Eisens kann die Reaktion mit Ferrocyankalium oder die mit Rhodanalkali zugrunde gelegt werden. Als Eisentypelösung kann Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt oder Eisenalaunlösung benutzt werden. König benutzt die Rhodanalkaliumreaktion und wählt Eisenalaun von der Zusammensetzung:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ . Er stellt sich eine Lösung her, die in 1 cem = 0,1 mg Eisen enthält, indem er 0,898 g dieses reinen, trocknen Salzes unter Zusatz von wenig Salzsäure zu 1 l löst. Seine konstanten Farbentöne entsprechen einem Eisengehalt von 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,9, 1,5 mg Eisen pro 100 cem Wasser bzw. 1, 2, 4, 6, 9, 15 cem der Eisentypelösung. Zur Erzeugung der Eisenreaktion setzt er 2–3 cem Rhodanammonionlösung (1 : 10) und 1 cem konzentrierte Salzsäure zu. Ist der Eisengehalt des Wassers größer als 15 mg pro 100 cem, d. h. muß das Wasser eine mehr als zehnfache Verdünnung erfahren, um die höchsten Farbentöne (1,5 mg) zu erhalten, so empfiehlt es sich, die Bestimmung des Eisens nach Eindampfen von  $\frac{1}{2}$ –1 l maß- oder gewichtsanalytisch auszuführen.

Vor der Ausführung der Bestimmung muß das Wasser mit einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 cem konzentrierter Salzsäure (pro 250–500 cem Wasser) zwecks Oxydation der Eisenoxydulsalze zu Oxydsalzen einige Zeit gekocht, je nach dem Eisengehalt verdünnt und in 100 cem dieser Lösung die Rhodanreaktion erzeugt werden. Durch Multiplikation des Gehaltes an metallischem Eisen mit  $\frac{9}{7}$  erhält man annähernd den Gehalt an Eisenoxydul ( $\text{FeO}$ ), — mit  $\frac{10}{7}$  denjenigen an Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Als „technisch eisenfrei“ kann ein Wasser bezeichnet werden, welches nach der Königischen Skala höchstens halb so viel Eisen enthält, als der untersten Stufe entspricht, also höchstens 0,05 mg in 100 cem oder 0,05 g in 100 l. Für die meisten subtilen Zwecke der Industrie genügt ein Wasser, das der untersten Stufe entspricht, also nicht mehr als 0,1 mg Eisen in 100 cem enthält.

*Colorimetrische Bestimmung der Schwefelsäure.* Bichromatmethode. Das Wesen der Methode besteht darin, daß man die Sulfate des Wassers mittels Bariumchromat zersetzt und die gebildete Chromsäure als Chromat colorimetrisch gegen eine Bichromatlösung von bekanntem Gehalt bestimmt. 200 cem des Wassers säuert man in einer Kochflasche mit 5 bis

10 Tropfen rauchender Salzsäure an und streut 0,1–0,2 g reines Bariumchromat<sup>1)</sup> in die Flüssigkeit, die zum einmaligen Aufkochen gebracht wird. Zur völlig erkalteten Flüssigkeit wird sodann so viel Natronlauge geträufelt, bis Lackmuspapier schwach gebläut wird und auf Volumen (250 ccm) gebracht. Die gut durchgeschüttelte und abgesetzte Flüssigkeit wird filtriert, der erste oft etwas trübe Teil des Filtrates verworfen und 100 ccm des absolut klaren Filtrates zur colorimetrischen Bestimmung benutzt. Als Vergleichslösung dient z. B. eine Kaliumbichromatlösung von 1,839 g in 1000 ccm Wasser, von der jedes ccm 0,001 g  $\text{SO}_3$  entspricht. Der zum Vergleich dienenden verdünnten Bichromatlösung werden pro 100 ccm einige Tropfen n. Natronlauge zugesetzt. Bei der Berechnung wird ferner noch eine Korrektur von 0,7 ccm (entsprechend der in Lösung verbliebenen Menge Bariumchromat) angebracht. Zieht man also von den verbrauchten ccm Kaliumbichromatlösung 0,7 ab und multipliziert den Rest mit 10, so erhält man die in 1000 ccm Wasser enthaltene Schwefelsäure in Milligrammen ( $\text{mg SO}_3$  in 1 l).

Anstatt die Menge des entstandenen Alkalibichromates colorimetrisch zu messen, kann vermittels eines Überschusses von Jodkalium die äquivalente Menge Jod freigemacht werden und dieses entweder a) colorimetrisch mit Stärkelösung oder b) titrimetrisch mit Natriumthiosulfat bestimmt werden<sup>2)</sup>.

**Bestimmung der gebundenen Kohlensäure.** 250 ccm des Wassers werden mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (Methylorange) bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Farbenumschlag titriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure entspricht 2,2 mg gebundener Kohlensäure oder

<sup>1)</sup> Heiße mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerte Bariumchloridlösung wird mit überschüssiger Kaliumbichromatlösung versetzt. Der Niederschlag wird durch Dekantation, dann am Filter gut gewaschen, endlich getrocknet und zu Pulver zerrieben (Lunge-Winkler, l. S. 784). Bruhns (Z. f. anal. Chem. 1906, 573) verwendet 5 ccm folgender Aufschlammung: 29,45 g reines Kaliumbichromat und 20 g Kaliumbicarbonat, in 750 ccm Wasser gelöst, werden gekocht und nach dem Erkalten rasch mit einer Lösung von 48,86 g Chlorbarium in 250 ccm Wasser vermischt. Nach dem Absetzen gießt man die darüberstehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab und bringt das Volumen der Aufschlammung auf 500 ccm. 5 ccm des Bariumbichromatbreies enthalten rund 0,5 g Bariumchromat und entsprechen etwa 160 mg  $\text{SO}_3$ .

<sup>2)</sup> Bruhns, Zeitschr. f. anal. Chem. 1906, 573.

2,8 mg Kalk (CaO). Bei Anwendung von 250 cem Wasser zeigt demnach jeder cem verbrauchter  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure 8,8 mg Kohlensäure in 1 l oder 1,12° temporärer Härte, Ht, an.

**Bestimmung der freien Kohlensäure.** 250 cem des frisch entnommenen Wassers werden mit  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung (Phenolphthalein) bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Als dann ist alle freie Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung = 0,0044 g  $\text{CO}_2$  in 250 cem bzw. 0,0176 g  $\text{CO}_2$  im l. Zur Verschärfung des Farbumschlages kann das Wasser mit Kochsalz versetzt und mit Eiswasser abgekühlt werden. Gestandenes oder versandtes Wasser ist nicht mehr auf freie Kohlensäure zu untersuchen.

**Wasserkorrektur.** Unter Wasserkorrektur versteht man meist die Neutralisation des Wassers mit Essigsäure. Man kann auch den größeren Teil des Säurezusatzes als Schwefel- oder Salzsäure und den Rest (etwa  $\frac{1}{4}$  der Gesamtsäure) als Essig- oder Ameisensäure zugeben. Das Quantum berechnet sich unmittelbar aus dem Gehalt an gebundener Kohlensäure bzw. dem Bicarbonatgehalt oder der Alkalinität des Wassers. Ein kleiner Unterschub ist einem Überschub in vielen Fällen vorzuziehen. Es werden in der Regel 70–80 cem Essigsäure (30proz.) für je 1° temporärer Härte und 1000 l zugesetzt.

**Kieselsäure.** Zweimal je 1 l wird auf dem Wasserbade verdampft, mit wenig konzentrierter Salzsäure befeuchtet, eingedampft und 2 Stunden auf 110–120° C erhitzt. Die Kieselsäure wird dadurch unlöslich. I und II werden mit verdünnter, heißer Salzsäure aufgenommen, die Kieselsäure auf aschefreiem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, geglüht =  $\text{SiO}_2$ . Die Berechnung geschieht meist auf g in 100 l oder mg in 1 l.

**Eisen und Tonerde.** Liter I (Filtrat von  $\text{SiO}_2$ ) wird mit Ammoniak in bekannter Weise gefällt, der größte Teil des Ammoniaks durch Erhitzen entfernt, absitzen gelassen, dekantiert, filtriert, heiß ausgewaschen, geglüht und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  gewogen.

**Eisen.** Das Eisen kann in der Eisentonfällung durch Lösung, Reduktion und Chamäleonitration bestimmt werden. Die Differenz entspricht der Tonerde. In den meisten Fällen wird das Eisen colorimetrisch bestimmt.

**Kalk.** Das Filtrat von Eisen und Tonerde wird mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon versetzt, einige Stunden auf

dem Wasserbade erwärmt, nach 12 Stunden filtriert, mit schwacher Ammonoxalatlösung ausgewaschen, getrocknet, gegläht, als  $\text{CaO}$  gewogen und auf g in 100 l oder mg in l berechnet. Zur Kontrolle kann der Kalk in schwefelsauren Kalk umgesetzt und als solcher gewogen werden. — Statt der gewichtsanalytischen Bestimmung kann der oxalsaure Kalk titrimetrisch mit Chamäleon bestimmt werden (s. u. Kalk).

**Magnesia.** Das Filtrat von Kalk wird mit Chlorammonium, Ammoniak und Natriumphosphat versetzt, 12—24 Stunden lang kalt stehen gelassen, filtriert, gut gewaschen, getrocknet, gegläht und als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Magnesiumpyrophosphat) gewogen. Die Berechnung geschieht auf Magnesiumoxyd ( $\text{MgO}$ ).  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,3624 = \text{MgO}$ .

Die Magnesia kann auch colorimetrisch bestimmt werden, z. B. nach folgendem Prinzip. Der erhaltene Magnesiumammoniumphosphat-Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure durch Fällern mit Ammoniummolybdat bestimmt<sup>1)</sup>.

**Schwefelsäure.** a) Im Filtrat von der Kieselsäure (Liter II) wird die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt (s. Schwefelsäure S. 70).

b) Benzidinmethode. Raschig<sup>2)</sup> empfiehlt folgende Schnellmethode. Man fügt zu der Wassermenge, die man je nach dem Schwefelsäuregehalt von 5 l bis auf  $\frac{1}{2}$  l abstufen kann, den zwanzigsten Teil ihres Volumens an konzentrierter Benzidinlösung (40 g Benzidin im Liter), rührt um und läßt 15 Minuten stehen. Entsteht kein Niederschlag, so enthält das Wasser im Liter 1,5 mg  $\text{SO}_3$  oder weniger. Entsteht ein Niederschlag, so saugt man ihn ab, wäscht mit wenig Wasser nach und titriert ihn mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge (Phenolphthalein). Das Ergebnis rechnet man in mg  $\text{SO}_3$  per l Wasser um (1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge entspricht 4 mg  $\text{SO}_3$  im l) und fügt für den Benzidinverlust (nicht ausfällbarer Rest der Schwefelsäure) 1,5 mg hinzu. — Ein etwa vorhandener Eisengehalt wirkt störend. Derselbe kann unschädlich gemacht werden, indem man dem Wasser vor der Benzidinfällung 1—2 cem einer 1 proz.

<sup>1)</sup> Schreiner und Ferris, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 903.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 334.

Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zusetzt. Die Benzidinlösung wird nach Raschig wie folgt bereitet: 40 g Benzidin werden mit 40 ccm Wasser gut verrieben; den Brei spült man mit ca.  $\frac{3}{4}$  l Wasser in einen Literkolben, fügt 50 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, füllt bis zur Marke auf und schüttelt um.

*Gruppierung der analytischen Befunde zu Salzen.* In einem natürlichen, nicht verunreinigten Wasser müssen die bei der vollständigen Analyse gefundenen Basen CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O und die Säuren CO<sub>2</sub> (gebundene), SO<sub>3</sub>, HCl, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sich gegenseitig sättigen. In welcher Weise man sie zu Salzen vereinigt ist für die Berechnung der zur Reinigung erforderlichen Zusätze gleichgültig. Gewöhnlich gruppiert man sie aber nach der Vorschrift von Kubel-Tiemann<sup>1)</sup>. Es möge dieses folgendes Beispiel erläutern. Ein Kubikmeter Wasser enthalte beispielsweise:

Gebundene Kohlensäure, CO <sub>2</sub> . . . . .	81,9 g
Chlor, Cl . . . . .	79,7 g
Schwefelsäure, SO <sub>3</sub> . . . . .	122,0 g
Salpetersäure, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	40,5 g
Natron, Na <sub>2</sub> O . . . . .	20,0 g
Kalk, CaO . . . . .	157,4 g
Magnesia, MgO . . . . .	70,0 g
Eisenoxyd, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,1 g
Kieselsäure, SiO <sub>2</sub> . . . . .	9,2 g
Deutsche Härte . . . . .	25,54°

Ein derartiges Wasser würde folgende Salze enthalten:

Vorhandene Salze nach  
Kubel-Tiemann.

Bestandteile der vorhandenen Salze.

NaCl = 37,7 g,
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 61,5 g,
MgCl <sub>2</sub> = 76,0 g,
CaSO <sub>4</sub> = 207,4 g,
CaCO <sub>3</sub> = 91,1 g,
MgCO <sub>3</sub> = 79,8 g,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 3,1 g,
SiO <sub>2</sub> = 9,2 g.

Na <sub>2</sub> O = 20,0 g,	Cl = 22,9 g,
CaO = 21,0 g,	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 40,5 g,
MgO = 32,0 g,	Cl = 56,8 g,
CaO = 85,4 g,	SO <sub>3</sub> = 122,0 g,
CaO = 51,0 g,	CO <sub>2</sub> = 40,1 g,
MgO = 38,0 g,	CO <sub>2</sub> = 41,8 g.

<sup>1)</sup> Anleitung zur Untersuchung von Trinkwasser, S. 161.

**Härte des Wassers.**

Deutsche Grade:  $1^\circ \text{H} = 1 \text{ T. CaO in } 100\,000 \text{ T. Wasser,}$   
 Französische Grade:  $1^\circ \text{H} = 1 \text{ T. CaCO}_3 \text{ in } 100\,000 \text{ T. Wasser,}$   
 Englische Grade<sup>1)</sup>:  $1^\circ \text{H} = 1 \text{ Grain CaCO}_3 \text{ in } 1 \text{ Gallone Wasser}$   
 (1 grain = 0,0648 g; 1 gallon = 4,5436 Liter).

deutsch:		französisch:		englisch:
$1^\circ$	=	$1,79^\circ$	=	$1,25^\circ$
$0,56^\circ$	=	$1^\circ$	=	$0,7^\circ$
$0,8^\circ$	=	$1,43^\circ$	=	$1^\circ$

(In nachfolgendem ist überall nur von deutschen Graden die Rede. H = Gesamthärte, Ht = temporäre oder vorübergehende Härte, Hp = permanente oder bleibende Härte.)

Man unterscheidet: Gesamthärte eines Wassers (H), welche von dem gesamten Kalk- und Magnesiagehalt des Wassers herrührt; temporäre oder vorübergehende Härte (Ht), welche von den Carbonaten herrührt (also äquivalent der an Kalk und Magnesia gebundenen Kohlensäure ist); permanente oder bleibende Härte (Hp), welche von den übrigen Kalk- und Magnesiasalzen,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca(NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  u. ä. herrührt. Demnach ist die Gesamthärte = temporäre + permanente Härte. — Früher wurde unter permanenter Härte eines Wassers diejenige verstanden, die nach einem 10–15 Minuten langen Kochen des Wassers zurückblieb, unter temporärer Härte die Differenz zwischen Gesamthärte und dieser permanenten Härte.

Die Feststellung der Härte geschieht nach folgenden Prinzipien.

**Gewichtsanalytische Methode.**

Die Gesamthärte wird aus dem Gesamtgehalt des Kalkes und der Magnesia, bestimmt auf gewichtsanalytischem Wege, berechnet. Hierbei hat eine Unrechnung der gefundenen Magnesia in die äquivalente Menge Kalk stattzufinden. Die Summe dieser

<sup>1)</sup> In den Vereinigten Staaten von Nordamerika existiert der Begriff des Härtegrades nicht offiziell. Die Analysen werden daselbst meist in grains per U. S. gallon (= 3,785 Liter) angegeben. Man könnte demnach gewissermaßen 1 grain  $\text{CaCO}_3$  in 1 U. S. gallon als amerikanischen Härtegrad annehmen, der dem deutschen ziemlich nahe kommt.  $0,56^\circ \text{d.} = 0,58^\circ \text{amerik.}$



beiden, als Calciumoxyd und auf 100 000 T. Wasser berechnet, entspricht der Gesamthärte in deutschen Graden. Die permanente Härte wird in gleicher Weise aus dem Kalk- und Magnesia-gehalt des 10—15 Minuten lang gekochten, filtrierten und auf ursprüngliches Volumen aufgefüllten Wassers berechnet. — In letzter Zeit wird aber zweckmäßigerweise die temporäre Härte direkt durch Abtitration des rohen Wassers mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure und Methylorange als Indicator festgestellt. Die Differenz zwischen Gesamt- und Temporärhärte ergibt alsdann die permanente Härte.

### *Seifentitration.*

Die Gesamthärte wird durch Titration des Wassers mit einer Seifenlösung nach der Faißt-Knauß-Clarkschen Methode bestimmt. Die permanente Härte wird in gleicher Weise bei dem gekochten Wasser festgestellt. Oder es wird wie oben die temporäre Härte bestimmt und die permanente Härte durch Subtraktion der temporären Härte von der Gesamthärte berechnet.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht folgendermaßen:

a) Eine Seifenlösung wird mit Chlorbarium, Chlorealcium oder Calciumsulfat auf einen bestimmten Wirkungswert gebracht, der einer gewissen Wasserhärte entspricht. Vielfach wird noch Chlorbarium angewandt. 0,523 g reines, krystallisiertes Salz werden zu 1000 cem Wasser gelöst; in 100 cem dieser Lösung ist die zwölf deutschen Härtegraden entsprechende Menge Bariumchlorid enthalten. — Besser ist schon die Anwendung einer Chlorealciumlösung, welche 0,120 g CaO in 1 l enthält, also 12° Härte besitzt. — Am empfehlenswertesten ist eine Lösung von Calciumsulfat, weil sie den natürlichen Verhältnissen der meisten Wasser am besten Rechnung trägt. v. Cochenhausen<sup>1)</sup> arbeitet wie folgt: Ein l Kalkwasser enthält je nach der Temperatur (0—30°) 1,350 g — 1,219 g CaO. Durch Zusetzen von titrierter  $\frac{1}{5}$ -n. Schwefelsäure (Methylorange) zu etwas mehr als 100 cem einer klaren, alkalifreien Kalklösung wird schnell die Menge CaO ermittelt, welche bei der gerade herrschenden Temperatur in der angewandten Menge Kalkwasser enthalten ist. Dabei erhält man gleichzeitig eine vollkommen neutrale Gipslösung von bekanntem

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 2024.

For English

• 4.18 gr

• 0.96 gr

• 120 gr =  
15° Engl.

Gehalt, welche mit Wasser so verdünnt werden kann, daß sie genau 12° Härte hat. Wenn z. B. die angewendete Menge Kalkwasser, welche nicht einmal genau abgemessen zu werden braucht, 0,1335 g CaO enthält, so muß sie auf 1112,5 ccm verdünnt werden. Man erhält so ohne Benutzung der Wage eine Gipslösung, welche in 1 l 0,120 g CaO enthält, also die gewünschte Härte von 12° besitzt.

b) Die Seifenlösung selbst, welche nach obiger 12° H entsprechenden Erdalkalilösung eingestellt und für die Titration der Wässer späterhin zur Verwendung gelangt, kann entweder nach dem ursprünglichen Clarkschen Verfahren durch Erwärmen von Bleipflaster mit Pottasche und Extraktion der entstandenen Kaliseife mit Alkohol, oder durch Lösen von reiner Kaliseife in Alkohol von 56° Tr., oder am besten aus Ölsäure hergestellt werden. Ca. 3 g Ölsäure, die in sehr reinem Zustande erhältlich oder durch Verseifung von Olivenöl beschafft worden ist, werden in Alkohol gelöst und mit  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge (Phenolphthalein) neutralisiert. Diese konzentrierte Lösung von Kaliseife wird dann mit Alkohol so verdünnt, daß 45 ccm derselben mit 100 ccm der 12° harten Gipslösung einen bleibenden Schaum erzeugen. Verwendet man statt verdünnten Alkohols von 56° Tr. absoluten Alkohol, so wird die hydrolytische Spaltung der Kaliummoleatlösung durch Wasser etwas verhindert, die Schaumbildung ist schärfer zu erkennen und die Fehler werden nach v. Cochenhausen verringert. Da 56 mg Kalk (CaO) 564 mg Ölsäure ( $2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ) oder 1 mg Kalk 10,08 mg Ölsäure bindet, so erhält man durch Lösen von 10,08 g Ölsäure in Alkohol, Neutralisieren der Lösung mit Ätzkali und Auffüllen auf 1 l eine Seifenlösung, in welcher jeder ccm einem mg CaO oder einem deutschen Härtegrad entspricht. Zur Darstellung einer Seifenlösung, von welcher 45 ccm 12 deutschen Graden entsprechen, werden 12 ccm obiger Lösung zu 45 ccm oder 266,66 ccm zu 1 l Alkohol (56° Tr. oder absoluten Alkohol) verdünnt, resp. es werden von Anfang an statt 10,08 g Ölsäure 2,688 g Ölsäure zu einem l gelöst.

a) und b) werden gegeneinander gestellt, indem man 100 ccm der Gips-, Chlormalcium- oder Chlorbariumlösung in eine Stöpselflasche von 200 ccm bringt und die Seifenlösung langsam hineinfließen läßt, bis beim heftigen Schütteln ein sich 5 Minuten lang haltender feinblasiger, leichter Schaum entsteht; alsdann wird dem

Seifenverbrauch entsprechend das Volumen der Seifenlösung derartig mit Alkohol verdünnt, daß 45 cem derselben genau 100 cem des 12° harten Wassers entsprechen. Vermittels der nun eingestellten Seifenlösung wird das zu prüfende Wasser ebenso titriert und aus dem Verbrauch an Seifenlösung die Härte des Wassers aus der Tabelle abgelesen. — Die Härte des Wassers ist dem Seifenverbrauch nicht proportional. Bei Wässern über 12° H muß der Titration eine Verdünnung mit destilliertem Wasser vorausgehen.

Dieses alte Verfahren der Härtebestimmung nach Clark liefert mit Benutzung der Tabelle von Faißt und Knauß oder derjenigen von de Koninck<sup>1)</sup> (Volumina Seifenlösung in ganzen cem) Resultate, welche für viele rohere Zwecke, z. B. für die Beaufsichtigung einer Wasserreinigungsanlage, vollkommen genügend sind, und es wird so lange angewendet werden, bis ein neues, besseres und schnell ausführbares Verfahren gefunden sein wird. Die Fehler des Verfahrens beruhen darauf, daß Kalk und Magnesia nur dann äquivalente Mengen von Seife verbrauchen, wenn man ihre Lösungen getrennt untersucht; sobald aber eine Mischung von Calcium- und Magnesiumsalzlösungen vorliegt, wird weniger Seifenlösung verbraucht, als der Summe der Bestandteile entspricht. Ferner gibt das Verfahren nur dann ein brauchbares Resultat, wenn neben dem Kalk die Menge der Magnesia sehr gering ist und die Summe beider 12° H nicht übersteigt. Die Resultate werden ferner bei carbonathaltigen Wässern genauer, wenn man die Bicarbonate zuerst mit  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure absättigt, die Kohlensäure durch Kochen austreibt und die erhaltene Lösung, welche fast allen Kalk als Gips enthält, zur Härtebestimmung verwendet. Die Methode ist jedoch für die Bestimmung der Härte, deren Kenntnis z. B. für die Ermittlung der zur Reinigung erforderlichen Zusätze nötig ist, nicht genau genug. Hierzu ist außer der gewichtsanalytischen Bestimmung des Kalkes, der Magnesia, Schwefelsäure besonders auch das abgekürzte Verfahren der Wasseruntersuchung nach Wartha und Pfeifer sehr geeignet.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 570.

Tabelle von Faißt und Knauß.

ccm Seife	Härtegrade	ccm Seife	Härtegrade	ccm Seife	Härtegrade
3,4	0,5	18,9	4,5	34,7	8,9
4,2	0,7	19,7	4,7	35,3	9,1
5,0	0,9	20,4	4,9	36,0	9,3
5,8	1,1	21,2	5,1	36,7	9,5
6,6	1,3	21,9	5,3	37,4	9,7
7,4	1,5	22,6	5,5	38,1	9,9
8,2	1,7	23,3	5,7	38,4	10,0
9,0	1,9	24,0	5,9	38,7	10,1
9,0	2,1	24,8	6,1	39,4	10,3
10,5	2,3	25,5	6,3	40,1	10,5
11,3	2,5	26,2	6,5	40,8	10,7
12,1	2,7	26,9	6,7	41,5	10,9
12,8	2,9	27,6	6,9	41,1	11,1
13,6	3,1	28,4	7,1	42,4	11,2
14,3	3,3	29,1	7,3	42,8	11,3
15,1	3,5	29,8	7,5	43,1	11,4
15,9	3,7	30,5	7,7	43,4	11,5
16,6	3,9	31,2	7,9	43,7	11,6
17,4	4,1	31,9	8,1	44,0	11,7
17,8	4,2	32,6	8,3	44,4	11,8
18,1	4,3	33,3	8,5	44,7	11,9
18,5	4,4	34,0	8,7	45,0	12,0

Tabelle von de Koninck.

ccm Seife	Härtegrade	ccm Seife	Härtegrade	ccm Seife	Härtegrade
1,4	0	16	3,72	31	7,83
2	0,15	17	3,98	32	8,12
3	0,40	18	4,25	33	8,41
4	0,65	19	4,52	34	8,70
5	0,90	20	4,79	35	8,99
6	1,15	21	5,06	36	9,28
7	1,40	22	5,33	37	9,57
8	1,65	23	5,60	38	9,87
9	1,90	24	5,87	39	10,17
10	2,16	25	6,15	40	10,47
11	2,42	26	6,43	41	10,77
12	2,68	27	6,71	42	11,07
13	2,94	28	6,99	43	11,38
14	3,20	29	7,27	44	11,69
15	3,46	30	7,55	45	12,00

*Verfahren von Wartha und Pfeifer.*

a) Nach Wartha<sup>1)</sup> wird zunächst die „Alkalinität“ oder Bicarbonathärte bestimmt, indem 100 ccm des Wassers bei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 198.

Siedehitze mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und Alizarin als Indicator titriert werden, bis die zwiebelrote Farbe dauernd in gelb umgeschlagen ist. An Stelle von Alizarin wird von anderen Analytikern Methylorange angewandt, wobei kalt titriert wird. Falls das neutralisierte Wasser für andere Bestimmungen (s. w. u.) benutzt werden soll, empfiehlt es sich, statt 100 cem 250 cem zu verwenden. Die Zahl der verbrauchten cem  $\frac{1}{10}$ -n. Säure gibt die Alkalinität des Wassers an und mit 2,8 multipliziert, wird der Gehalt an CaO, der an Kohlensäure gebunden ist, ermittelt<sup>1)</sup>.

b) Gesamthärte (Wartha). 100 cem des nach a) neutralisierten Wassers werden in einem 200 cem-Meßkolben mit einem Überschuß (meist genügen 50 cem der Mischung) einer Lösung aus gleichen Teilen  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung versetzt, einige Minuten (am besten in Porzellan) gekocht, abgekühlt und auf 200 cem aufgefüllt. Die Lösung wird durch Filtrierpapier Nr. 605 von Schleicher und Schüll filtriert, der erste Teil des Filtrates verworfen und in 100 cem des vollkommen klaren Filtrates das unverbrauchte Alkali mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure (Methylorange) bestimmt ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ). Das verbrauchte Alkali entspricht dem Gesamtgehalt des Wassers an Kalk- und Magnesiumsalzen. Da Calciumcarbonat und Magnesiumhydrat in den hierbei vorhandenen Lösungen von Glaubersalz, Kochsalz, Soda, Ätznatron nicht ganz unlöslich sind, so erhält man Resultate, die je nach der Härte des Wassers um  $0,6-0,3^\circ$  zu niedrig sind. Aus diesem Grunde wird zu der erhaltenen Gesamthärte im Mittel  $0,4^\circ$  zugeschlagen (Löslichkeitskorrektur). Die verbrauchten cem  $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilösung, bezogen auf 200 cem des Filtrates (=100 cem des Originalwassers), multipliziert mit 2,8, ergeben die Gesamthärte (H) in deutschen Graden. Gesamthärte minus temporäre Härte (a) = permanente Härte ( $H - H_t = H_p$ ).

c) Magnesiumgehalt, Magnesiumhärte. J. Pfeifer<sup>2)</sup> und v. Cochenhausen<sup>3)</sup> vervollständigten die Warthasche Härtebestimmungsmethode, indem sie außer der temporären und der Gesamthärte zugleich auch die Magnesiumhärte bestimmen. 250 cem des nach a) neutralisierten Wassers werden zur vollständigen Aus-

<sup>1)</sup> Vorausgesetzt ist ein Wasser, das frei von kohlensaurem Alkali ist, was fast immer der Fall ist.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 198.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1990.

treibung der Kohlensäure 15 Minuten lang gekocht (andere Analytiker kochen 25—30 Minuten lang), mit ausgekochtem destillierten Wasser in einen 500 ccm-Meßkolben gespült, der ermittelten Gesamthärte gemäß mit dem Doppelten des erforderlichen (genau titrierten) Kalkwassers versetzt, gekocht, mit einem Kautschukstopfen verschlossen, nach dem Abkühlen bis zur Marke aufgefüllt, durch Filter Nr. 605 von Schleicher und Schüll filtriert, 150 ccm des Filtrates verworfen, weitere 200 ccm abfiltriert und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure titriert. Da die Kalksalze ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  usw.) kein Alkali verbrauchen, so kommt das verbrauchte Alkali auf Rechnung der Magnesia, woraus sich der Magnesiagehalt und die Magnesiahärte berechnen lassen. 1 ccm verbrauchter  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge = 2,018 mg MgO.

Demnach erhält man durch Multiplikation der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalklösung, bezogen auf 200 ccm des Filtrates oder 100 ccm des Originalwassers, mit 2,018 den Gehalt an MgO in 100 l, durch Multiplikation mit 2,8 dagegen den der Magnesia äquivalenten Kalkgehalt oder die Magnesiahärte.

Die Methode ergibt gute Resultate, wenn bei der Berechnung die Löslichkeit der Magnesia nicht berücksichtigt wird, weil der dadurch verursachte Fehler durch mechanisch abgeschiedenen Kalk ausgeglichen wird, wenn der Magnesiagehalt des Wassers nicht abnorm groß ist und wenn nicht mehr als das Doppelte des erforderlichen Kalks zum Ausfällen der Magnesia verwandt wurde.

d) Gleichzeitige Bestimmung von Gesamthärte, Kalkhärte und Magnesiahärte (Pfeifer, Blacher, Basch). Anstatt Gesamthärte nach b) und Magnesiahärte nach c) einzeln zu bestimmen, können diese beiden Werte in einem Prozeß festgestellt werden. 250 ccm des nach a) neutralisierten Wassers werden wie bei c) durch Kochen von der Kohlensäure befreit und wie bei b) mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natron-Sodalösung versetzt, gekocht, abgekühlt, auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. In dem Filtrate wird nach Pfeifer das Ätzkalkali neben dem Carbonatalkali durch gleichzeitige Anwendung von Phenolphthalein und Methylorange titrimetrisch annähernd bestimmt. Wenn alles Ätzkalkali verbraucht und die Soda in Bicarbonat übergeführt ist, tritt Entfärbung des Phenolphthaleins ein (Punkt I:  $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$ ), wenn alle Soda zersetzt ist, tritt Rötung des Methylorange ein (Punkt I bis II:  $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Das verbrauchte Gesamtalkali ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ )

entspricht der Gesamthärte ( $\text{MgO} + \text{CaO}$ ), das verbrauchte Ätznatron entspricht dem Magnesiumgehalt oder der Magnesiumhärte (Gesamt-MgO) und die verbrauchte Sodamenge — dem Kalkgehalt oder der Kalkhärte (Gesamt-CaO). Die Methode ist in dieser Form unscharf und liefert nur Annäherungswerte.

Sehr viel genauer ist die Chlorbariummodifikation. Das Filtrat mit dem überschüssigen Ätznatron und der Soda wird in einem aliquoten Teile (200 ccm des Filtrates = 100 ccm des ursprünglichen Wassers) mit überschüssiger Chlorbariumlösung versetzt, wobei das Carbonat als Bariumcarbonat ausfällt und die Lösung (unberücksichtigt des Niederschlages) mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure (Phenolphthalein) titriert, wobei das Ätzalkali ( $\text{NaOH}$ ) scharf gemessen werden kann. — Ein gleicher, anderer Teil des Filtrates wird ohne Zusatz von Chlorbarium mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure (Methylorange) titriert, wobei das Gesamtalkali ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ) bestimmt wird. — Weniger genau ist die Modifikation von Blacher<sup>1)</sup>, wonach nach Zusatz von Chlorbarium zuerst das kaustische Alkali (Phenolphthalein) mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure gemessen und dann in derselben Lösung weiter unter Zusatz von Methylorange das Bariumcarbonat abtitriert wird. Die Entfärbung des Phenolphthaleins findet zwar scharf statt, aber die Titration des gefällten Bariumcarbonates geht zu langsam vonstatten und läßt ein Gefühl der Sicherheit nicht aufkommen.

### *Wasserreinigung.*

Die Reinigung des Gebrauchswassers ist für die Textilindustrie von außerordentlicher Bedeutung. Es kann sich entweder nur um eine mechanische oder auch um eine chemische, meist chemisch-mechanische, Reinigung handeln.

Die *mechanische Reinigung* bezweckt, die ungelösten, suspendierten Bestandteile eines Wassers, wie Schlamm, Öl u. a. Stoffe aus dem Wasser zu eliminieren und wird hauptsächlich durch geeignete Filtration erreicht. Als Filtermaterial werden Ton, grober und feiner Kies, Sand, Koks, Holzwolle, Leinwand und viele andere Hilfsmittel angewandt und meist in systematisch angeordneten Schichten übereinander gelagert. Die Besprechung des mechanischen Teiles der Wasserreinigung liegt außerhalb des

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1904, 31.

Rahmens dieser Arbeit; es sei zum Studium dieses umfangreichen Gebietes auf Spezialwerke wie z. B. Fischer (Chemische Technologie des Wassers), Wehrenpfennig (Die Untersuchung und Weichmachung des Wassers) und andere verwiesen. Ebenso wenig konnte in dem Rahmen dieser Arbeit die Besprechung der einzelnen Wasserreinigungsapparate Aufnahme finden. Es sei in dieser Beziehung auf die Apparate-Bauanstalten verwiesen, von denen einige, wie z. B. Hans Reisert in Köln a. Rh. und P. Kyll in Köln a. Rh., langjährige Erfahrung hinter sich haben und sich des besten Rufes im In- und Auslande erfreuen. Dagegen sei vor manchen anderen Firmen, die sich mit dem Bau dieser Apparate befassen und die mitunter eine erstaunliche Unkenntnis in der Beurteilung eines Wassers und in der Gesamtanordnung der Reinigung eines bestimmten Wassers zur Schau tragen, ausdrücklich gewarnt.

Die *chemische Reinigung* bezweckt die Eliminierung bestimmter gelöster Bestandteile und hat deshalb stets auf Basis einer genauen Wasseruntersuchung zu geschehen. Da manche Bestandteile des Wassers ohne Bedeutung sind, kommt es in den meisten Fällen nur auf einige Bestandteile an, von denen die Bicarbonate des Kalkes und der Magnesia, die übrigen Kalk- und Magnesiasalze und die Eisenverunreinigungen zu den wichtigsten zu rechnen sind. Handelt es sich lediglich um Weichmachung, so kommen nur Kalk-, Magnesia-, Eisen- und Ton-salze in Frage.

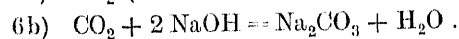
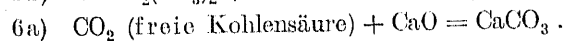
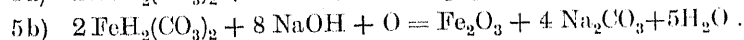
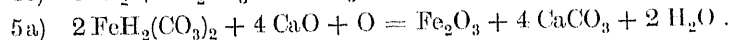
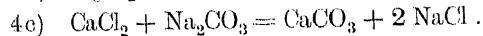
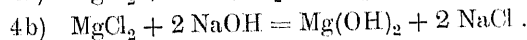
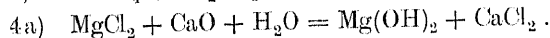
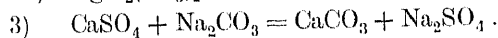
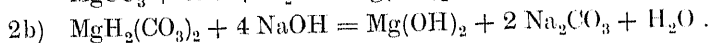
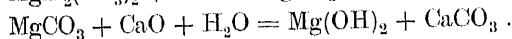
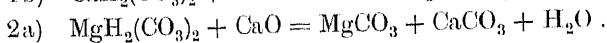
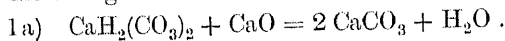
Zur Reinigung und Enthärtung des Wassers ist eine große Zahl von Fällungsmitteln vorgeschlagen und angewandt worden, von denen viele entbehrlich sind. Für eine rationelle Wasserreinigung im Sinne der Enthärtung genügen schon einige wenige Stoffe: Soda, Kalk, Ätznatron. Außer diesen drei wichtigsten Stoffen kommen u. a. noch folgende zur Anwendung: Wasserglas, Seife, Barytsalze (Chlorbarium, Bariumcarbonat), Oxalate, Alaun, Ton-erdesulfat (zur Entfärbung), Eisenchlorid, Eisenoxysulfat u.a.m.

In nachfolgendem soll nur die Wirkungsweise der drei wichtigsten Hilfsmittel — Soda, Ätzkalk, Ätznatron — ausführlicher besprochen werden.

*Berechnung der Reinigungszusätze.* Sobald die Zusammensetzung eines Wassers bekannt ist, kann der zur Enthärtung desselben nötige Zusatz an Reagenzien berechnet werden.



Hierbei nimmt man heute ganz allgemein an, daß bei der Wasserreinigung alle Kalkverbindungen in neutrales Calciumcarbonat und alle Magnesiaverbindungen in Magnesiumhydrat umgesetzt werden, welche sich infolge ihrer geringen Löslichkeit abscheiden. Die zur Verwendung kommenden Materialien sind Soda, Kalk und Ätznatron, und es muß je nach der Art und Menge der abzuscheidenden Kalk- und Magnesiaverbindungen einer dieser drei Stoffe allein oder Soda und Ätznatron oder Kalk und Ätznatron verwendet werden. Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



Aus diesen Gleichungen ergeben sich durch Berechnung die anzuwendenden Reinigungsmaterialien. Man braucht aber nicht alle Bestandteile des Wassers zu kennen, sondern es genügen schon einige Hauptdaten. Pfeifer berechnet die Zusätze nach der Menge der gebundenen Kohlensäure, der permanenten Härte und dem Gesamt-Magnesiumgehalt. Kalman, und mit ihm Wehrenpfennig, benutzt zur Berechnung der nötigen Fällungsmittel die gebundene Kohlensäure, den Gesamtgehalt an Kalk und die Gesamthärte des Wassers. Die Berechnungsart nach Pfeifer verdient den Vorzug, da die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure, die der Magnesia nach dem Verfahren von Pfeifer und die der Härte nach dem Verfahren von Wartha in der beschriebenen Weise sehr genaue Resultate liefert.

Wie aus obigen Gleichungen hervorgeht und von Pfeifer berechnet wurde, stellen sich die Reinigungszusätze wie folgt: Auf je 1 Molekül jeder doppeltkohlensauren Verbindung (ob Kalk oder Magnesia) kommt ein Molekül  $\text{CaO}$ , ferner auf jedes Molekül Magnesia (unbeachtet in welcher Verbindungsform vorhanden) noch ein weiteres Molekül  $\text{CaO}$ . Außerdem kommt auf jedes Molekül der die permanente Härte verursachenden Verbindungen je ein Molekül  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Da nun aber die doppeltkohlensauren Salze die temporäre Härte bedingen, und zwar einem deutschen Grade 10 mg  $\text{CaO}$  im l entsprechen, so müssen auf jeden Grad temporärer Härte ( $1^\circ \text{Ht}$ ) 10 mg  $\text{CaO}$  zugesetzt werden; außerdem kommt auf jedes Molekül  $\text{MgO}$  noch ein weiteres Molekül  $\text{CaO}$ . In einer Formel ausgedrückt, berechnet sich der notwendige Kalkzusatz aus folgender Gleichung:

$$\text{CaO} = 10 \times \text{Ht} + 1,4 \times \text{MgO}.$$

( $\text{CaO}$  = notwendige mg  $\text{CaO}$  pro l Wasser,  $\text{Ht}$  = gefundene temporäre Härte,  $\text{MgO}$  = gefundene mg  $\text{MgO}$  im l Wasser.)

Der notwendige Sodazusatz ergibt sich aus der Formel:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 18,9 \times \text{Hp}.$$

( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  = notwendige mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pro l Wasser,  $\text{Hp}$  = gefundene permanente Härte in deutschen Graden.) Die Formel ergibt sich aus der Gleichung:

$$56\text{CaO} : 106\text{Na}_2\text{CO}_3 = 10\text{CaO} (10\text{mg CaO im Liter} = 1^\circ) : x; x = 18,9.$$

$$\begin{array}{l} \text{Bestand-} \\ \text{teile des} \left\{ \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{CaSO}_4 + \text{MgCl}_2 \right. \\ \text{Wassers} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Verlangen} \\ \text{zur Fällung} \end{array} \right\} \frac{\text{CaO} + \text{CaO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO})}{\underbrace{\text{temporäre Härte} \quad \quad \quad \text{permanente Härte}}_{\text{Gesamthärte}}}.$$

*Ersatz der Kalksodamischung durch Ätznatron.* Wenn die Kalk- und die Sodalösung vor dem Zusatz zum Wasser gemischt werden, oder dem Wasser gleichzeitig zugesetzt werden, so setzt sich der Kalk mit der Soda je nach Umständen mehr oder weniger vollständig in Ätznatron und Kreide um:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$ . Es werden dadurch die Nieder-

schläge in den Klär- und Filterapparaten unnötig vermehrt. Man kann deshalb anstatt Soda die äquivalente Menge Ätznatron verwenden und die Menge des Kalks um die für diese Umsetzung erforderliche Menge verringern. Die Reinigung geht dann durch eine Mischung von Ätznatron und Ätzkalk vor sich (1). — Wenn der berechnete Kalkzusatz geringer ist als der notwendige (äquivalente) Sodazusatz, so wird der gesamte Kalk durch Ätznatron ersetzt und die Reinigung wird durch eine Mischung von Soda und Ätznatron bewerkstelligt (2).

Ein Wasser kann somit, falls es nicht durch Soda oder Ätzkalk allein gereinigt werden muß, vermittels Ätznatron und Kalk (1) oder vermittels Soda und Ätznatron gereinigt werden (2). Bei überwiegender temporärer Härte kommt 1, bei überwiegender permanenter Härte 2 zur Anwendung.

(1) Es mögen beispielsweise zur Reinigung eines Wassers die Zusätze berechnet worden sein: 201,4 g Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und 161,8 g Kalk ( $\text{CaO}$ ). 201,4 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsprechen 152,0 g  $\text{NaOH}$ , welche wiederum 106,4 g  $\text{CaO}$  äquivalent sind. Demnach muß ein Kubikmeter Wasser gereinigt werden mit:  $161,8 - 106,4 = 55,4$  g  $\text{CaO}$  und 152,0 g  $\text{NaOH}$ . Der Reinigungsprozeß verläuft dann nicht nach den Gleichungen 1a, 2a, 5a, sondern nach 1b, 2b und 5b (s. S. 58), so daß die dabei rückgebildete Soda zur Wirkung gelangt.

(2) Es mögen anderseits als Reinigungszusätze berechnet worden sein: 201,4 g Soda und 80,5 g Kalk. Da 201,4 g Soda 152,0 g Ätznatron und 106,4 g Kalk entsprechen, aber nur 80,5 g Kalk zur Reinigung nötig sind, können 152,0 g Ätznatron überhaupt nicht angewandt werden, sondern nur so viel, wieviel 80,5 g Kalk entsprechen. 80,5 g Kalk entsprechen aber 115 g Ätznatron, welche wiederum 164,9 g Soda äquivalent sind. Es müssen also zur Anwendung gelangen:  $201,4 - 164,9 = 36,5$  g Soda und 115 g Ätznatron pro Kubikmeter Wasser und es resultiert eine Soda-Ätznatronreinigung.

Hieraus ergibt sich, daß eine Kalk-Ätznatronreinigung in Frage kommt, wenn auf 106 T. Soda mehr als 56 T. Kalk und eine Soda-Ätznatronreinigung angebracht ist, wenn auf 106 T. Soda weniger als 56 T. Kalk (aber  $> 0$ ) berechnet wurden. Ist das Verhältnis genau: 106 T. Soda und 56 T. Kalk, so greift eine Reinigung mit Ätznatron allein (80 g) Platz. ( $106 : 56 = 100 : 52,83$ .)

*Reinigungsversuch im Kleinen.* Handelt es sich um die Reinigung eines unbekannten Wassers, so sollte stets eine genaue Wasseruntersuchung selbst den ersten Versuchen zugrunde gelegt werden. In vielen Fällen hat man aber ein bekanntes Wasser vor sich, über dessen etwaige Schwankungen zwecks Einstellung der Reinigungszusätze Aufschluß nötig ist. v. Cochenhausen benutzt zu solchen Reinigungsversuchen im kleinen die von Clark gemachte Beobachtung, daß bei Anwendung eines Überschusses des Fällungsmittels die Niederschläge in flockiger Form auftreten und sich schnell absetzen, während bei einem Unterschuß des Fällungsmittels ein pulveriger Niederschlag entsteht. Jener flockige Niederschlag tritt aber bei einem so geringen Überschuß an Kalkwasser ein, daß diese Eigenschaft sehr wohl für die Untersuchung eines Wassers verwertet werden kann.

Man verwendet zu dem Reinigungsversuch z. B. 200 ccm des zu prüfenden Wassers, fügt aus einer Bürette die erforderliche Menge Ätznatron hinzu und läßt hierauf ebenfalls aus einer Bürette so lange Kalkwasser hinzufließen, bis sich der entstehende Niederschlag in Flocken abscheidet. Hat man bei dem ersten Versuch z. B. 14 ccm Kalkwasser gebraucht, so läßt man in fünf Flaschen mit je 200 ccm Wasser und der nötigen Menge Natronlauge je 12, 13, 14, 15, 16 ccm Kalkwasser auf einmal einfließen, schüttelt um und beobachtet nach wenigen Augenblicken, zu welcher der fünf Proben der richtige Kalkzusatz gemacht worden ist. Wenn in der mit 12, 13 und 14 ccm Kalkwasser versetzten Wasserprobe der Niederschlag pulverförmig, in der mit 15 und 16 ccm Kalkwasser versetzten Probe jedoch flockig erscheint, so sind zur Reinigung von 200 ccm Wasser 14,5 ccm Kalkwasser nötig, welche, mit fünf multipliziert, die zur Reinigung von 1 Kubikmeter Wasser erforderliche Anzahl l des entsprechenden Kalkwassers ergeben.

*Grenzen der Wasserreinigung.* Da alle Fällungsprodukte zu einem geringen Teile wasserlöslich sind, so kann das Wasser nur bis zu einer gewissen Grenze gereinigt und enthärtet werden. Hinzu kommt unter Umständen ein Überschuß des Kalkfällungsmittels selbst. v. Cochenhausen fand die Löslichkeit des Calciumcarbonates zu 0,0102 g im l Wasser, entsprechend einer Härte von 1,02°; diejenige der Magnesia zu 0,0150 g im l. Ein

Gemisch von Calciumcarbonat und Magnesia ergab dagegen nur ein Wasser von 2,37°. Diese Härte wird bei Anwesenheit von Neutralsalzen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ) und überschüssigem Alkali ( $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sehr verringert und fällt je nach der ursprünglichen Härte des Wassers auf 0,6–0,3°. Die Löslichkeit des Ätzkalks beträgt bei 0–20–30–100° C 1,350–1,293–1,219–0,597 g  $\text{CaO}$  im l, ist also bei niedrigerer Temperatur eine wesentlich höhere.

Pfeifer stellte Versuche an, wieweit Lösungen von Calciumbicarbonat, von Gips und von Magnesiumcarbonat in der Kälte gefällt werden können und fand, daß von ersterer eine Lösung von 1,7°, von zweiter eine Lösung 2,8° und von letzter als Optimum eine solche von 2,24° Härte zurückblieb. Er stellte fest, daß ein Überschuß des Fällungsmittels die Ausfällung wesentlich beschleunigt, daß aber ein Erwärmen der Lösung kaum bessere Resultate liefert als die Fällung in der Kälte.

Kalt gereinigte Wässer mit richtig bemessenen Zusätzen und bei genügend langer Reaktionsdauer (20 Stunden) können auf 3–4° Härte gebracht werden. In mechanischen Apparaten, wo das Wasser meist nur 3 Stunden verweilt, findet keine so vollkommene Enthärtung statt und man muß sich meist mit einer Endhärte von 5–8°, je nach der Anfangshärte, begnügen.

Ein in richtiger Weise gereinigtes Wasser ist nur schwach alkalisch, so daß rotes Lackmuspapier sich erst nach 1 Minute zu bläuen beginnt und 100 cem Wasser durch 1–1,5 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Säure neutralisiert werden. Oxalsaures Ammonium darf erst nach 1–2 Minuten schwaches Opalisieren erzeugen.

Bei gewissen Färbeprozessen und beim Entbasten der Seide kann die Alkalität durch Zusatz kleiner Mengen Essigsäure oder Ameisensäure aufgehoben werden.

Bei der Verwendung zur Kesselspeisung muß bedacht werden, daß durch den Reinigungsprozeß eine dem abgeschiedenen Gips und der Chlormagnesia äquivalente Menge Glaubersalz und Kochsalz in das Wasser übergeht, welche sich beim Verdampfen derart anhäufen können, daß in dem Kessel Salzabscheidungen erfolgen und die Nieten und Fugen durch Krystallbildungen gelockert werden. Diese Salzanhäufungen müssen durch periodisches Abblasen der Kessel verhindert werden. Der Kesselinhalt soll nie ein höheres spezifisches Gewicht als 3° Bé haben.

*Beurteilung eines Speisewassers.* Ein Speisewasser ist zur Verwendung im Dampfkessel geeignet, wenn es keine erheblichen Absätze liefert und weder in natürlichem, noch in eingegengtem Zustande das Kesselmaterial angreift.

Die Kesselsteinablagerungen entstehen entweder nach dem teilweisen Entweichen der Kohlensäure als normale oder basische Carbonate oder aber mit zunehmender Konzentration des Wassers und Überschreitung der Löslichkeit gewisser Salze. Außer den Kalk- und Magnesiasalzen kommen Eisenverbindungen und Kieselsäure in Frage.

Als korrodierende Bestandteile gelten außer den in Wasser gelösten Gasen (Luftsauerstoff, Kohlensäure) vorzugsweise die Chlorverbindungen und unter ihnen zunächst Chlormagnesia, welche erwiesenermaßen bei höherer Temperatur in freie Salzsäure und Magnesia zerfällt. Doch sind solche Wässer sehr selten, in denen bei üblichem Kesseldrucke die Gegenwart von Chlormagnesia angenommen werden könnte. Man nimmt heute vielfach an, daß sich die leichtlöslichen Magnesiasalze unter Druck mit den schwerlöslichen Kalksalzen in schwerlösliche Magnesiaverbindungen und leichtlösliche Kalksalze umsetzen.

Über die korrodierende Wirkung der Alkalisalze ist wenig bekannt; wir wissen nur, daß die Chloride derselben, und in geringerem Maße auch die Sulfate und Nitrate, die Abrostung begünstigen; doch kann ihnen durch geringen Sodazusatz diese Wirkung genommen werden.

Selten vorkommende saure, natürliche Wässer sind von dem direkten Gebrauch auszuschließen. Die vielfach verbreitete Ansicht, daß ein Überschuß von Soda die Kesselbleche angreift, ist eine total irrige. Im Gegenteil ist ein geringer Sodagehalt sehr zweckmäßig.

Die Aufgabe der Wasserreinigung für Speisezwecke läßt sich in folgendem zusammenfassen: Möglichst sämtliche Kohlensäure fix zu binden, Kalk- und Magnesiasalze tunlichst vollkommen zu fällen. Entspricht ein Reinigungsverfahren diesen Anforderungen, resultiert nach demselben ein schwach alkalisches Speisewasser, das keinen nennenswerten Überfluß an Zusätzen enthält, dessen Härte 3–4° niemals übersteigt, so sind alle im Wasser verbliebenen oder demselben zugeführten löslichen Bestandteile völlig belanglos, seien dies Chlorverbindungen, schwefelsaure, salpetersaure

Salze oder organische Substanzen, vorausgesetzt, daß diese durch periodisches Abblasen des Kesselssich nicht derart anhäufen, daß Salzausscheidungen erfolgen und Niet- und Fugen gelockert werden.

*Antikesselsteinmittel.* Unter den verschiedensten Phantasienamen und mit Hilfe wirksamer Reklame ist eine große Zahl von sog. Antikesselsteinmitteln in den Handel gebracht worden und wird es noch täglich. Dieselben bezwecken eine Umgehung der systematischen Wasserreinigung für Kesselspeisezwecke und suchen ihr Ziel zu erreichen durch a) ein Löslichmachen der kesselsteinbildenden Salze, b) ein Bröckligmachen und eine leichtere Entfernbarkeit des Steines, c) größere Schonung des Kessels, sowie Gefährlosigkeit des Betriebes. Es sind z. T. mechanisch, z. T. chemisch wirkende Mittel, d. h. solche, die nur durch den Kontakt das Ausfallen der Salze verhüten oder die Form und physikalischen Eigenschaften des Steines günstiger gestalten, und solche, welche chemische Reaktionen mit den Bestandteilen des Wassers eingehen. Vielfach ausgeführte Analysen haben Mischungen von den verschiedensten Reagenzien aufgedeckt, von denen etwa folgende die weitaus häufigsten sind: Soda, Chlorammonium, Chlorbarium, Zinnchlorür, Ätznatron, Kalk, Salzsäure, Gerbstoffe, Katechu, Eichen- und Tannenholzspäne, schleimige Substanzen, Kartoffelschnitzel, Dextrin, Weizenmehl, Kleie, Harze, Pech, Pfeifenton, Paraffin, Petroleum, Koks, Bimstein, Asbest und noch viele andere Produkte. Es befinden sich darunter also teilweise direkt schädliche und unwirksame Substanzen. Bestenfalls kann ein Antikesselsteinmittel nur die Dienste leisten, die sich jeder mit dem Zehntel der Gestehungskosten durch einfache Chemikalien zu verschaffen in der Lage ist. Trotz unzähliger Warnungen seitens berufener Fachmänner finden diese Mittel aber immer noch gläubige Abnehmer.

#### *Technischer Versuch der Brauchbarkeit eines Wassers.*

Ob sich ein bestimmtes Wasser für eine jeweilige Verwendung in der Färberei, Druckerei, Bleicherei usw. eignet und inwieweit es das Endresultat beeinflußt, kann neben der chemischen Prüfung kontrollierend durch einen technischen Versuch festgestellt werden. Ein solcher Versuch wird zweckmäßig neben einem Parallelversuch ausgeführt, zu dem destilliertes oder als brauchbar bekanntes Wasser benutzt wird.

Naturgemäß werden die Versuche der jeweilig beabsichtigten Verwendung des fraglichen Wassers angepaßt und können deshalb verschiedenster Natur sein. Handelt es sich um Färbereiwasser ganz allgemein ohne besondere Spezialbestimmung, so muß Baumwolle, Wolle und Seide mit Hilfe des Wassers fertig gestellt werden, gebeizt, gefärbt, gewaschen, eventuell auch bedruckt usw. werden. Weichen dabei die Nuancen unvorteilhaft gegen das mit gutem Wasser hergestellte Kontremuster ab, oder stellen sich sonst welche Nachteile beim Beizen o. ä. heraus, so ist das Wasser zu verwerfen oder einer Reinigung zu unterziehen; im anderen Falle ist es als brauchbar anzuerkennen. Zur Beurteilung eines Wassers nach dieser Methode bedarf es eines geschulten Koloristen und Technikers, der mit den Manipulationen der Färberei gut vertraut ist. Im allgemeinen eignen sich zu solchen Versuchen Farbstoffe wie Blauholz, Gelbholz, Vesuvin, Safranin, Alizarin auf, Tonerde, Rhodamin u. a. m.<sup>1)</sup> Zur Beurteilung des Eisengehaltes wird zweckmäßig ein Streifen unappretierten Kattuns mit dem betreffenden, mit etwas Soda versetzten Wassers ausgekocht, mit demselben gewaschen und in eine Tannilösung eingelegt. Hat der Stoff nach mehrstündigem Liegen in derselben eine graue bis schmutzig-graue Farbe angenommen, so deutet dieses auf vorhandenen und zu großen Eisengehalt. Wenn der Streifen alsdann durch Brechweinsteinlösung gezogen und mit Fuchsin, Safranin o. ä. ausgefärbt wird, so tritt der Mißton noch deutlicher zutage.

### *Abwasser.<sup>2)</sup>*

Die Bewertung der Schädlichkeit gewerblicher Abwässer ist eine der schwierigsten Fragen. Unsere heutigen Untersuchungsmethoden, soweit dieselben auch dank der chemischen und bio-

<sup>1)</sup> H. Lange, Färber-Ztg. 1891, Nr. 23, A. Lehmann, Färber-Ztg. 1895, Nr. 34.

<sup>2)</sup> Näheres zu finden bei: G. Adam, Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage, dargestellt für die Industrie, 1905. — F. Fischer, Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung. — G. Lange, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I. 847. — J. König, Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer. 1899.



logischen Wissenschaft vervollkommenet sind, sind doch noch unzureichend, um in einem jeden Falle nachweisen zu können, worin die Schädigung eines Abwassers beruht und durch welche Bestandteile desselben der Schaden hervorgerufen wird. Die Wirkungen der Stoffe, die sich im Abwasser finden, können sich in so vielseitiger Art äußern, daß der Gutachter oft geradezu vor die Lösung eines wissenschaftlichen Problems gestellt wird. Einer der ersten Schritte zur Erreichung einer gewissen Norm zur Beurteilung der Abwässer war die Aufstellung sogenannter Grenzwerte für die zulässigen Mengen von bestimmten Verunreinigungen. Aber auch hier ist man zu keinem brauchbaren Resultat gekommen, weil die Forderungen zu weit voneinander abweichen. Bei einer derartigen Lage dieser Frage ist es nicht möglich, die Methoden für die Bewertung und analytische Prüfung der Abwässer in kurzgedrängter Form anzugeben. Es sei in nachfolgendem deshalb nur kurzen Andeutungen Raum gewährt.

Man kann die Abwässer unterscheiden in solche mit vorwiegend mineralischen Bestandteilen und solche mit stickstoffhaltigen und organischen Stoffen. Die Abwässer aus Färbereien und Bleichereien gehören zu den ersteren, obwohl auch organische Verunreinigungen (Farbstoffe, Gerbstoffe, Fette, Seifen usw.) unter den mineralischen (Eisen-, Kupfer-, Antimon-, Chromverbindungen, Säuren, Laugen, Neutralsalze, Chlорcalcium, unterchlorigsaure Salze usw.) zu finden sind. Die Untersuchung mineralischer Wässer kann wie diejenige der Rohwässer geschehen; die Untersuchung mit organischen Substanzen verunreinigter Wässer hat sich nach den jeweiligen Bestandteilen zu richten und ist von Fall zu Fall individuell einzurichten.

Zur Untersuchung muß vor allem eine richtige Durchschnittsprobe gelangen. Bei Abwässern, die ihre Zusammensetzung tagsüber ändern, empfiehlt es sich alle 10–15 Minuten eine Probe zu entnehmen, die einzelnen Proben in einem Fasse zu sammeln, zu mischen und die Mischung als Durchschnittsprobe eines ganzen Betriebstages zugrunde zu legen.

Eine Vorprüfung an Ort und Stelle hat festzustellen: Äußeres Ansehen des Wassers (klar, trübe, gefärbt usw.), Geruch (Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Chlor, Ammoniak), Reaktion (sauer, neutral, alkalisch), Temperatur, salpetrige Säure, freie Gase und flüchtige Säuren.

Die Untersuchung im Laboratorium hat stets möglichst bald nach der Probenahme zu erfolgen und kann sich auf folgende Einzelbestimmungen erstrecken:

Abdampfrückstand, Glühverlust, suspendierte und gelöste, organische und anorganische Stoffe, Oxydation des organischen Kohlenstoffes mit Chromsäure nach Degener, Oxydierbarkeit (Chamäleonverbrauch) des filtrierten Wassers in saurer und eventuell alkalischer Lösung, Alkalinität (Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und Methylorange), freie Säuren, Stickstoff (Gesamtstickstoff, Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, suspendierter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak, organisch gebundener Stickstoff), Schwefelwasserstoff und Sulfide, Chlor (gebundenes Chlor, freies Chlor), übrige Mineralstoffe (Kupfer, Eisen, Antimon, Chrom, Zinn, Schwefelsäure, Calcium, Alkalimetalle u. a.), Farbstoffe, Fette und Fettsäuren (gebundene und freie), Kohlensäure usw.

Hierzu käme nötigenfalls noch die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung des Abwassers.

Die Beurteilung der Verunreinigungen der Abwässer kann sich auf deren Schädlichkeit für die Fischzucht, für die Viehzucht, für gewerbliche Zwecke, für den Boden, für die Pflanzen und für das Grund- und Brunnenwasser erstrecken.

## Säuren.

### Schwefelsäure.

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 98,07$ ; in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.

Die Schwefelsäure kommt in den Handel als Kammersäure von  $50-53^\circ \text{Bé}$ , als 60gräd., als gewöhnliche 66gräd. (93–95%), als extra konzentrierte Säure (96–98%), als technisches Monohydrat (99½%) und als rauchende Schwefelsäure.

Gehaltbestimmung. a) Der Gehalt einer Säure wird entweder aräometrisch oder analytisch (volumetrisch, gewichtsanalytisch) ermittelt. Für die aräometrische Prüfung kommen überall außer in England Beaumé-Aräometer zur Verwendung. Für die höheren Grade sind aräometrische Bestimmungen ganz unzuverlässig, da das höchste spezifische Gewicht der Schwefelsäure bei 97–98% liegt (1,8415), während chemisch reine 100proz. Säure bei  $15^\circ \text{C}$  ein spezifisches Gewicht von nur 1,838 besitzt.

b) Zuverlässiger wird der Säuregehalt titrimetrisch festgestellt. In Mischungen mit anderen Säuren wird einerseits die Gesamtsäure, andererseits die Schwefelsäure gewichtsanalytisch oder nach einer besonderen anderen Methode titrimetrisch gemessen. Zur Titration der Gesamtsäure werden 25 g Säure zu einem l verdünnt und 50 cem dieser Lösung mit n. Natronlauge (Methylorange oder Phenolphthalein) titriert.

1 cem n. Lauge = 0,049 g  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,04 \text{ g } \text{SO}_3$ .

Verunreinigungen. In der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels können vorhanden sein: Sulfate des Natriums (seltener des Kaliums), des Ammoniums, des Calciums, des Aluminiums, des Eisens und des Bleis, ausnahmsweise auch des Zinks und Kupfers; Arsen, Selen, Thallium, Titan; ferner Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, Salzsäure, schweflige Säure, Flußsäure. Die meisten der genannten Verbindungen in geringen Mengen sind für die Zwecke der Färberei belanglos.

Gasförmige Verunreinigungen werden durch Schütteln von etwa 1 kg in einer nur halb damit angefüllten Flasche und Prüfung der mit den Gasen gesättigten Luft festgestellt: Schweflige Säure mit Jodstärkepapier, gasförmige Oxyde des Stickstoffes mit Jodkaliumstärkepapier.

Schweflige Säure wird durch Entfärbung schwachgebläuter Jodstärkelösung oder durch Überführung der schwefligen Säure vermittels Zink (oder Aluminium) zu Schwefelwasserstoff mit Bleipapier (oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium) nachgewiesen.

Salzsäure wird vermittels Silberlösung bestimmt und nach Neutralisation der Gesamtsäure mit Silberlösung titriert (s. u. Salzsäure bzw. Chloriden).

Stickstoffsäuren werden vermittels der Diphenylaminreaktion (S. 16), salpetrige Säure vermittels Jodkaliumstärkelösung oder der Griesschen Reaktion (S. 18) nachgewiesen.

Flußsäure ist nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, die man mit einer Glasplatte bedeckt, welche in Wachs eingeritzte Figuren enthält.

Ammoniak läßt sich nach Verdünnung und Übersättigung mit reinem Kali- oder Natronhydrat vermittels Neblers Reagens auffinden.

Alkalisalze werden im Verdampf- und Glührückstande gefunden. Der Gehalt an denselben darf höchstens Zehntelprozente betragen.

Der Arsengehalt ist ein sehr schwankender. Derselbe kann nach Marsh oder Marsh-Berzelius<sup>1)</sup> oder mit Bettendorfs Reagens nachgewiesen bzw. bestimmt werden. Letzteres Reagens (S. 12) läßt noch 0,01 mg Arsenik in 1 cem Schwefelsäure auffinden. Die von der B. A. & S. F. in allen Konzentrationen in den Handel gebrachte gewöhnliche Schwefelsäure ist durch besondere Reinheit gegenüber der gewöhnlichen Handelsqualität ausgezeichnet. Außerdem bringt diese Firma eine technisch reine Ware mit einem garantierten Maximalgehalt von 0,001% Arsen in den Handel. Die chemisch reinen Spezialmarken kommen für Färbereizwecke nicht in Betracht.

Blei. Man verdünnt die Säure mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol, läßt einige Zeit stehen, filtriert einen etwa vorhandenen Niederschlag von Blei-

<sup>1)</sup> Lunge-Lunge I. S. 368.

sulfat ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus, trocknet und glüht in Porzellan.

$$1 \text{ g PbSO}_4 = 0,6829 \text{ g Pb}.$$

Eisen kann colorimetrisch (s. u. Wasser S. 44) oder bei größeren Mengen titrimetrisch (s. Eisenbeizen) bestimmt werden.

#### *Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten.*

Die Schwefelsäure in freier Säure gravimetrisch zu bestimmen ist meist unnötig. Nur wenn es sich um Säuremischungen und Sulfate handelt ist diese weit zeitraubendere Methode angebracht. In solchen Fällen wird man sich z. B. der

Bariumsulfatmethode bedienen. Man fällt zu diesem Zwecke eine siedendheiße, starkverdünnte Lösung (1–2 g : 300 bis 400 ccm) mit wenig überschüssigem Bariumchlorid, läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, filtriert, wäscht gut aus und glüht unter den bekannten Vorichtsmaßregeln<sup>1)</sup>. Es ist auf etwaig okkludiertes Bariumchlorid und gelöstgebliebenes Bariumsulfat Rücksicht zu nehmen.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure in Metallsalzen sind die Verhältnisse viel verwickelter, weil sich Bariumsulfat in Salzlösungen leichter löst als in saurem Wasser und besonders wegen der Fähigkeit des Bariumsulfats, außer Bariumchlorid noch andere Salze einzuschließen. So enthält Bariumsulfat aus Sulfaten der dreiwertigen Metalle, namentlich aus Ferri-, Aluminium- und Chromsulfat erhebliche Mengen dieser Salze, die beim Glühen  $\text{SO}_3$  abgeben und Oxyd hinterlassen. Das zurückbleibende Gemenge von  $\text{BaSO}_4 + \text{R}_2\text{O}_3$  wiegt weniger, als wenn alle Schwefelsäure als Bariumsalz vorhanden wäre, weshalb die Resultate zu niedrig ausfallen. Man muß also in diesen Fällen (Eisen-, Tonerde-, Chromsulfat usw.) vor der Abscheidung der Schwefelsäure die dreiwertigen Metalle von der Schwefelsäure trennen. Dieses geschieht z. B. bei Ferrieisen durch Füllen der verdünnten, schwach salzsauren Lösung bei ca.  $70^\circ$  mit einem großen Überschuß von Ammoniak. Die zweiwertigen Metalle werden in der Regel nur in sehr geringem Grade von Bariumsulfat okkludiert und es ist daher nicht nötig, das Metall vorher zu entfernen. Dagegen ist die Anwesenheit von viel Calcium schädlich und dasselbe muß stets, wenn in größeren Mengen vor-

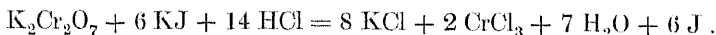
<sup>1)</sup> Treadwell, II. S. 353.

handen, durch Fälln mit Ammoncarbonat und Ammoniak entfernt werden. Die Lösung wird hierauf angesäuert und das Bariumsulfat gefällt. — Etwa vorhandene Salpetersäure und Chlorsäure müssen vor der Schwefelsäurefällung durch Eindampfen mit Salzsäure zerstört werden. — Da ferner auch Alkalisalze und überschüssige Salzsäure Bariumsulfat verunreinigen bzw. lösend auf dasselbe einwirken, muß in ganz verdünnter Lösung und mit einem nur kleinen Salzsäureüberschuß gearbeitet werden. Für eine Schwefelsäuremenge, entsprechend 1–2 g Bariumsulfat, führt man die Fällung am besten in einer Lösung aus, welche 350–400 ccm beträgt und 1 ccm konzentrierte Salzsäure enthält. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt in einem Gusse zum Sieden erhitzte Bariumchloridlösung unter beständigem Umrühren in einem Überschusse zu, läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, filtriert, wäscht, glüht den Niederschlag und wägt.  $1 \text{ g BaSO}_4 = 0,3429 \text{ g SO}_3$ .

Unlösliche Sulfate. Calciumsulfat wird durch längere Digestion mit Ammoncarbonat zersetzt. — Bleisulfat wird mit Sodalösung gekocht, die Lösung nach dem Erkalten mit Kohlensäure gesättigt und filtriert. Das Blei bleibt vollständig als Carbonat zurück, während das Filtrat alle Schwefelsäure enthält und direkt wie oben gefällt werden kann. — Silicate werden mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit heißem Wasser aufgenommen, von der Kieselsäure abfiltriert und die Schwefelsäure im Filtrate als Bariumsulfat gefällt.

Bariumchromatmethode von Andrews. Die Lösung des Sulfats, welche höchstens 2%  $\text{SO}_3$  enthalten darf, wird, falls sie sauer reagiert, mit Kalilauge annähernd neutralisiert, bei Siedehitze mit überschüssiger salzsaurer Bariumchromatlösung (s. S. 45) gefällt und 1 Minute im Sieden erhalten. Bei Anwesenheit von Carbonaten wird 5 Minuten gekocht. Nun wird mit Natronlauge, Ammoniak (oder reinem Calciumcarbonat, wenn keine Eisen-, Nickel- oder Zinksalze zugegen sind) neutralisiert, filtriert, mit möglichst wenig heißem Wasser ausgewaschen und nach dem Erkalten genügend Jodkalium sowie für je 100 ccm Flüssigkeit 5 ccm rauchende Salzsäure zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung und Stärkelösung titriert. Der Endpunkt wird durch einen Umschlag von blau in

hellgrün (Chromisalz) angezeigt; bei zu konzentrierter Lösung ist der Umschlag undeutlich.



Spezielle Methoden der Schwefelsäurebestimmung in sauren Metallsalzen, s. z. B. unter Eisenbeizen usw.

Anwendung der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird in großem Maßstabe gebraucht: zum Färben der Wolle in saurem Bade, mit Glaubersalz zusammen als „Weinsteinpräparat“ ( $\text{NaHSO}_4$ ); zum Färben der Seide in gebrochenem Bastseifenbade; zum Abziehen des Farblacks von der Faser; in der Baumwollbleiche statt Salzsäure; zum Carbonisieren der Wolle (als 2 bis 5° Bé starke Lösung); in der Druckerei zur Entfernung des Schutzpapps; zur Bereitung des Türkischrotöls (Sulfoleat); zur Bereitung von Indigokarmin (meist anhydridhaltige Säure); beim Ansieden der Wolle mit Kaliumbichromat usw.; zum Avivieren der Seide; zum Abziehen der Kunstwolle; zum Zersetzen des Natriumnitrits beim Diazotierprozeß; zum Avivieren von Alkaliblau; beim Bleichen oder Weißfärben der Wolle zum Zersetzen des Natriumbisulfits; in der Säurewalke; beim Säuern der Küpengarne zum Absättigen des Kalkes und in vielen anderen Fällen als billigste Säure zur Erzielung saurer Bäder, zur Reinigung von Kupferkesseln usw.

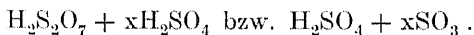
Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler und Naef.

Spez. Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- dell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. $\text{SO}_3$	Proz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	$\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,030	4,1	6	3,67	4,40	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279

Spez. Gew. bei 15° 4° (Luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- dell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO <sub>3</sub>	Proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,582	0,725
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,560	51,8	112	53,22	65,20	83,50	104,30	0,830	1,017	1,303	1,627
1,570	52,4	114	53,95	66,09	84,64	105,73	0,847	1,038	1,329	1,660
1,580	53,0	116	54,65	66,95	85,78	107,10	0,864	1,058	1,356	1,692
1,590	53,6	118	55,37	67,83	86,88	108,52	0,880	1,078	1,382	1,726
1,600	54,1	120	56,09	68,70	88,00	109,92	0,897	1,099	1,409	1,759
1,610	54,7	122	56,79	69,56	89,10	111,30	0,914	1,120	1,435	1,792
1,620	55,2	124	57,49	70,42	90,20	112,68	0,931	1,141	1,462	1,825



Spez. Gew. bei 15° 4 <sup>n</sup> (Luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- dell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO <sub>3</sub>	Proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Proz. 60 grad. Säure	Proz. 50 grad. Säure	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60 grad. Säure	50 grad. Säure
1,630	55,8	126	58,18	71,27	91,29	114,02	0,948	1,162	1,489	1,859
1,640	56,3	128	58,88	72,12	92,38	115,40	0,966	1,182	1,516	1,892
1,650	56,9	130	59,57	72,96	93,45	116,72	0,983	1,204	1,543	1,926
1,660	57,4	132	60,26	73,81	94,54	118,11	1,000	1,225	1,570	1,960
1,670	57,9	134	60,95	74,66	95,62	119,36	1,017	1,246	1,598	1,995
1,680	58,4	136	61,63	75,50	96,69	120,50	1,035	1,268	1,625	2,029
1,690	58,9	138	62,29	76,38	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,770	62,8	154	68,17	83,51	106,91	133,61	1,207	1,478	1,894	2,365
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,800	64,2	160	70,96	86,92	111,32	139,06	1,277	1,565	2,003	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	20,26	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,96	89,16	114,21	142,65	1,322	1,618	2,074	2,589
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	...	...	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	...	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	...	...	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	...	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	...	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	...	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	...	...	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	...	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	...	...	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	...	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	...	75,46	92,43	118,41	147,88	1,382	1,692	2,169	2,708
1,832	...	...	75,69	92,70	118,73	148,32	1,386	1,698	2,176	2,717
1,833	65,6	...	75,89	92,97	119,07	148,73	1,391	1,704	2,184	2,727
1,834	...	...	76,12	93,25	119,43	149,18	1,396	1,710	2,191	2,736
1,835	65,7	167	76,38	93,56	119,84	149,70	1,402	1,717	2,200	2,747
1,836	...	...	76,57	93,90	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	...	...	76,90	94,25	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	...	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	...	...	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	...	...	78,33	95,95	122,96	153,52	1,451	1,765	2,262	2,825
1,8410	...	...	78,69	96,38	123,45	154,20	1,448	1,774	2,273	2,838
1,8415	...	...	79,47	97,35	124,69	155,74	1,463	1,792	2,296	2,867
1,8410	...	...	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	...	...	80,43	98,52	126,18	157,62	1,481	1,814	2,325	2,903
1,8400	...	...	80,59	98,72	126,44	157,94	1,483	1,816	2,327	2,906
1,8395	...	...	80,63	98,77	126,50	158,00	1,484	1,817	2,328	2,907
1,8390	...	...	80,93	99,12	126,99	158,60	1,488	1,823	2,336	2,917
1,8385	...	...	81,08	99,31	127,35	158,90	1,490	1,826	2,339	2,921

**Rauchende Schwefelsäure (Oleum).**

Die rauchende Schwefelsäure besteht aus einer Lösung von Schwefelsäureanhydrid ( $\text{SO}_3$ ) in Schwefelsäurehydrat oder richtiger aus Pyroschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) mit oder ohne Schwefelsäurehydrat (oder Anhydrid). Das sog. 45proz. Oleum besteht aus reiner Pyroschwefelsäure, bei Gehalten unter 45% liegt ein Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Hydrat, bei Gehalten über 45% ein solches mit Anhydrid ( $\text{SO}_3$ ) vor. Der Gehalt wird stets in Prozenten von Anhydrid angegeben. Oleumsorten von 0 — etwa 40%  $\text{SO}_3$  (und 60–70%) sind ölige Flüssigkeiten, die übrigen (40–60% und über 70%  $\text{SO}_3$ ) sind fest. Für die Textilindustrie kommen nur die flüssigen, meist schwach anhydridhaltigen Säuren in Betracht.

Der Wert des Oleums hängt vor allem von seinem Anhydridgehalt ab, ferner ist noch der Gehalt von schwefliger Säure, die in technischen Produkten fast nie fehlt, zu berücksichtigen. Zum Abwägen des Oleums sind viele Methoden in Vorschlag gebracht worden, die alle mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen. Am einfachsten dürfte wohl für technische Zwecke folgende schnell und sicher auszuführende Methode sein. Ein gewöhnliches dünnwandiges trockenes Reagensglas (ca. 18 mm breit) wird ca. 4 cm vom Boden zu einer 3–4 cm langen Capillare ausgezogen, gewogen und mit der Capillare in gut durchgeschütteltes Oleum getaucht, welches sich am besten in einer enghalsigen Flasche befindet. Dann wird der obere Teil des Reagensglases mit einem Bunsenbrenner erhitzt, bis sich durch Luftverdrängung ein genügend großes Vakuum gebildet, um beim Erkalten 8–10 g Oleum aufzunehmen. Die Capillare wird alsdann sofort zugeschmolzen, das Glas abgeputzt, wieder gewogen und in eine dickwandige ca. 200–300 ccm Wasser haltende Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht. Hier wird das Gläschen durch Schütteln zertrümmert (Kühlung!) und der die Flasche anfangs erfüllende Anhydrid dampf in wenigen Minuten vom Wasser absorbiert. Ist dieses geschehen und die Flasche abgekühlt, so wird vermittle eines Trichters von den Scherben getrennt, auf 1000 ccm aufgefüllt und 100–250 ccm mit Normallauge titriert. Die Resultate der Titrierung werden zuerst auf Prozente Gesamt- $\text{SO}_3$  berechnet,

wobei jedes cem n. Natronlauge 0,04 g  $\text{SO}_3$  anzeigt; die weitere Berechnung auf Hydrat und Anhydrid erhellt aus folgendem Beispiel: 9,7104 g Oleum, 250 cem verbrauchen 52,38 cem Normal-lauge;  $52,38 \times 0,04 \times 4 = 8,3808$  g  $\text{SO}_3$  in 9,7104 g Oleum = 86,3%  $\text{SO}_3$ , demnach  $100 - 86,3 = 13,7\%$  Wasser, das jedoch an  $\text{SO}_3$  gebunden ist. 13,7 Wasser entsprechen  $13,7 \cdot 4,44 = 60,82\%$  an Wasser gebundenem Schwefelsäureanhydrid, also ist  $86,3 - 60,82 = 25,48\%$   $\text{SO}_3$  als Anhydrid vorhanden.

Findet man weiter bei der Titration der schwefligen Säure mit Jod 0,16%  $\text{SO}_2$ , so bleiben (da  $0,16 \text{ SO}_2 = 0,20 \text{ SO}_3$ )  $25,48 - 0,20 = 25,28\%$   $\text{SO}_3$  als freies Anhydrid.

Bei häufig vorkommenden Oleumanalysen bedient man sich zweckmäßig spezieller Tabellen, welche den Gehalt an freiem  $\text{SO}_3$  aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesamtem  $\text{SO}_3$  angeben<sup>1)</sup>.

Anwendung. Die Anwendung von Oleum in der Färberei ist eine beschränkte. Es dient hauptsächlich zur Bereitung von Indigokarmin, zur Herstellung von Türkischrotölen und Oliven-ölemulsionen für spezielle Zwecke. Man bedient sich meist eines 5–10 proz. Oleums.

### Salzsäure.

$\text{HCl} = 36,46$ , bei  $15^\circ$  bis  $39,11\%$  in Wasser löslich.

Der Wert der Salzsäure hängt von dem Gehalt und den Verunreinigungen ab. Unter den Verunreinigungen ist hauptsächlich auf Schwefelsäure und Eisen Rücksicht zu nehmen. Die wichtigste Handelsmarke ist 20 gräd. Salzsäure.

Gehaltsbestimmung. a) Der Gehalt einer Salzsäure wird meist nur aräometrisch festgestellt, wozu die untenstehende Tabelle dient.

b) Genauer wird die Gehaltsbestimmung titrimetrisch ausgeführt. Ca 10–20 g der Säure werden in ein genau mit Wasser (ca. 50–100 cem) gewogenes Gläschen eingeschüttet, abgewogen, auf 200–500 cem aufgefüllt und 50 cem der Lösung mit n. Natron-lauge (Methylorange oder Phenolphthalein) titriert (= Gesamt-säure).

1 cem n. Lauge = 0,03646 g  $\text{HCl}$ .

<sup>1)</sup> Z. B. Tabelle von Knietzsch, Berl. Ber. 1901, S. 4114; s. a. Lunge-Lunge, I. S. 399.

c) Enthält die Salzsäure andere Säuren als Verunreinigung, so muß sie als Chlorid bestimmt werden. Man bedient sich hierbei am besten der Silbertitrationmethode. Ca. 10 cem der obigen Stammlösung werden nach der Abtitrierung mit Normallauge mit  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und neutralem Kaliumchromat als Indicator bis zur beginnenden Braunfärbung titriert (Gesamtechlor).

1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung = 0,003646 g HCl.

Nach dieser Methode werden allerdings etwaig vorhandene Chloride mitbestimmt. Sind solche vorhanden, so müssen sie im Abdampfrückstand separat durch Titration mit Silberlösung bestimmt und von dem ersten Befund (Gesamtechlor) in Abzug gebracht werden (= freie Salzsäure). Die Differenz zwischen b (Gesamtsäure) und c (freie Salzsäure) ergibt den Gehalt an fremden Säuren.

Verunreinigungen. Schwefelsäure. Etwaig vorhandene Schwefelsäure wird mittels Chlorbarium qualitativ nachgewiesen und (wie unter Schwefelsäure beschrieben) quantitativ bestimmt. Man nimmt in der Regel in roher Ware einen Schwefelsäuregehalt von 1% als äußerst zulässige Grenze an; für besondere Zwecke (s. Chlorzinn) wird ein nur ganz geringer Schwefelsäuregehalt zugelassen.

Eisen. Technische Salzsäure ist stets eisenhaltig. Die Ermittlung des Eisengehaltes geschieht entweder nach vorausgegangener Oxydation etwaig vorhandenen Eisenoxyduls zu Eisenoxyd nach der colorimetrischen Methode (s. S. 44), oder nach der volumetrischen Methode (s. u. Eisensalzen).

Der Eisengehalt soll möglichst gering sein. Er ist besonders da schädlich, wo er einen Farbenton beeinflussen kann, z. B. beim Absäuern gebleichter Ware, bei der Herstellung von Paranitranilinrot (zulässiger Maximalgehalt 0,02 — 0,03%) oder wo er Materialverlust bedingt, z. B. beim Berlinerblau-Prozeß, oder sonstwie fleckige Ware usw. erzeugen kann.

Andere Verunreinigungen können freies Chlor und Salpetersäure bilden, die mittels der Diphenylamin- und Jodkaliumstärke-Reaktion o. ä. nachgewiesen werden können. — Ein geringer Arsengehalt, der bei guter Handelsware nicht wesentlich über 0,002% hinauszugehen pflegt, kommt in der Färberei kaum in Frage, wenn es sich nicht etwa um die Her-

stellung von Zinnbeizen o. ä. handelt. (Über die Bestimmung von kleinen Mengen Arsen s. u. Arsen in Schwefelsäure S. 69). — Ferner kommen organische Substanzen als Verunreinigung vor. — Ein Verdampfungsversuch gibt Aufschluß über etwaig vorhandene nicht flüchtige Bestandteile. Gute technische Ware läßt nur minimale Spuren zurück. — Schweflige Säure, welche seltener in störenden Mengen vorkommt, wird durch Entfärbung schwach gebläuter Jodstärke nachgewiesen und in größeren Mengen durch Jodtitration bestimmt.

#### *Bestimmung des Chlors in Chloriden.*

Gravimetrische Methode. Das Chlor wird in der Technik selten gewichtsanalytisch bestimmt. Wo dieses nötig ist bedient man sich bei löslichen Salzen der bekannten Silberfällung. Die Lösung wird in der Kälte schwach mit Salpetersäure angesäuert, worauf unter beständigem Umrühren Silbernitratlösung zugesetzt wird, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat und keine weitere Fällung entsteht. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den Niederschlag im Dunkeln absitzen, filtriert durch einen Gooch-tiegel und wägt nach dem Trocknen bei  $130^{\circ}\text{C}$  bis zum konstanten Gewichte.

1 g  $\text{AgCl} = 0,2473$  g Chlor.

Enthält die Lösung Chloride von schweren Metallen, so können basische Salze mitgefällt werden. In hohem Grade ist dieses bei Stanni- und Ferrisalzen der Fall. Ferrosalze können bei Salpetersäuremangel das Silbernitrat in der Hitze zu Metall reduzieren. Unter solchen Umständen fällt man in der Kälte ohne nachträgliches Erhitzen oder entfernt (noch sicherer) vorher das schwere Metall durch Ausfällen mit Ammoniak, Natronlauge oder Soda.

Titrimetrische Methoden. a) Die einfachste Methode ist die Mohrsche, wenn es sich um geringere Chlormengen handelt. Die eventuell neutralisierte Lösung wird mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung (oder nach Lunge besser mit Natriumarseniatlösung) versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung titriert bis eine bleibende rötliche Färbung der Flüssigkeit eintritt (Korrektur s. Chlor in Wasser S. 38).

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung

$= 0,003545$  g Chlor  $= 0,00585$  g Chlornatrium.

b) Nach Volhard wird die Lösung des Chlorids mit einem Überschuß an  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung versetzt, nachdem die Lösung vorher schwach mit Salpetersäure angesäuert und mit einigen cem Eisenaunlösung versetzt worden ist. Der Überschuß der Silberlösung wird darauf mit  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammuniumlösung zurücktitriert. Sobald alles Silber gebunden ist, tritt die Reaktion zwischen Rhodan und Ferrisalz ein, die sich durch rötlich-bräunliche Färbung zu erkennen gibt. Die zugesetzte Menge Silberlösung, abzüglich der verbrauchten Menge Rhodanlösung, entspricht der zur Absättigung des Chlors verbrauchten Menge Silberlösung.

1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung = 0,003545 g Chlor.

Bestimmung des Chlors in unlöslichen Salzen. Man kocht die Salze mit konzentrierter chlorfreier Sodalösung bzw. mit Kali- oder Natronlauge, filtriert, neutralisiert das Filtrat und bestimmt das Chlor wie oben. — In Aschen, Gesteinen wird das Chlor nach vorhergegangener Schmelze mit dem 4—5fachen Quantum Soda, in organischen Verbindungen durch Aufschließen im zugeschmolzenen Rohr nach Carius bestimmt.

Spezielle Methoden in sauren Salzen s. z. B. unter Chlorzinn.

Anwendung der Salzsäure. Salzsäure kann in vielen Fällen die Schwefelsäure substituieren und umgekehrt, so beim Absäuern von Waren, beim Diazotierungsprozeß zum Zersetzen des Natriumnitrits, beim Carbonisieren (als Gas) der Wolle in der Kunstwollfabrikation u. a. Fällen. Sie eignet sich in besonderen Fällen besser als Schwefelsäure, z. B. beim Entfernen von Kalksalzen, da sie im Gegensatz zur Schwefelsäure ein leichtlösliches Kalksalz liefert; beim Bleichen mit Bariumsuperoxyd usw. Ferner wird die Salzsäure in großen Mengen in der Anilinschwarzfärberei als salzsaures Anilin, in der Seidenfärberei zum Absäuern und zum Berlinerblauprozeß, für die Darstellung von Zinnbeizen (Zinnsalz, Chlorzinn, Zinnbeize) verwendet. Man benützt die Salzsäure ferner zum Umlagern des Nitrosaminrot, als Beigabe beim Übersetzen substantiv vorgefärbter Halbseide mit basischen Farbstoffen, zum Unschädlichmachen eisenhaltigen Wassers beim Beizen usf.

Volumengewichte von Salzsäuren verschiedener Kon-  
zentration nach Lunge und Marchlewski.

Volum- Gew. 15° bei 4° (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm			
			Proz. HCl	Proz. 19 gräd. Säure	Proz. 20 gräd. Säure	Proz. 21 gräd. Säure	HCl	Säure von 19° Bé	Säure von 20° Bé	Säure von 21° Bé
1,000	0,0	0,0	0,16	0,53	0,49	0,47	0,0016	0,0053	0,0049	0,0047
1,005	0,7	1	1,15	3,84	3,58	3,42	0,012	0,039	0,036	0,034
1,010	1,4	2	2,14	7,14	6,66	6,36	0,022	0,072	0,076	0,064
1,015	2,1	3	3,12	10,41	9,71	9,27	0,032	0,106	0,099	0,094
1,020	2,7	4	4,13	13,79	12,86	12,27	0,042	0,141	0,131	0,125
1,025	3,4	5	5,15	17,19	16,04	15,30	0,053	0,176	0,164	0,157
1,030	4,1	6	6,15	20,53	19,16	18,27	0,064	0,212	0,197	0,188
1,035	4,7	7	7,15	23,87	22,27	21,25	0,074	0,247	0,231	0,220
1,040	5,4	8	8,16	27,24	25,42	24,25	0,085	0,283	0,264	0,252
1,045	6,0	9	9,16	30,58	28,53	27,22	0,096	0,320	0,298	0,284
1,050	6,7	10	10,17	33,95	31,68	30,22	0,107	0,357	0,333	0,317
1,055	7,4	11	11,18	37,33	34,82	33,22	0,118	0,394	0,367	0,351
1,060	8,0	12	12,19	40,70	37,97	36,23	0,129	0,431	0,403	0,384
1,065	8,7	13	13,19	44,04	41,09	39,20	0,141	0,469	0,438	0,418
1,070	9,4	14	14,17	47,31	44,14	42,11	0,152	0,506	0,472	0,451
1,075	10,0	15	15,16	50,62	47,22	45,05	0,163	0,544	0,508	0,484
1,080	10,6	16	16,15	53,92	50,31	47,99	0,174	0,582	0,543	0,518
1,085	11,2	17	17,13	57,19	53,36	50,90	0,186	0,621	0,579	0,552
1,090	11,9	18	18,11	60,47	56,41	53,82	0,197	0,659	0,615	0,587
1,095	12,4	19	19,06	63,64	59,37	56,64	0,209	0,697	0,650	0,620
1,100	13,0	20	20,01	66,81	62,33	59,46	0,220	0,735	0,686	0,654
1,105	13,6	21	20,97	70,01	65,32	62,32	0,232	0,774	0,722	0,689
1,110	14,2	22	21,92	73,19	68,28	65,14	0,243	0,812	0,758	0,723
1,115	14,9	23	22,86	76,32	71,21	67,93	0,255	0,851	0,794	0,757
1,120	15,4	24	23,82	79,53	74,20	70,79	0,267	0,891	0,831	0,793
1,125	16,0	25	24,78	82,74	77,19	73,74	0,278	0,931	0,868	0,828
1,130	16,5	26	25,75	85,97	80,21	76,52	0,291	0,972	0,906	0,865
1,135	17,1	27	26,70	89,15	83,18	79,34	0,303	1,011	0,944	0,901
1,140	17,7	28	27,66	92,35	86,17	82,20	0,315	1,053	0,982	0,937
1,1425	18,0		28,14	93,95	87,66	83,62	0,322	1,073	1,002	0,955
1,145	18,3	29	28,61	95,52	89,13	85,02	0,328	1,094	1,021	0,973
1,150	18,8	30	29,57	98,73	92,11	87,87	0,340	1,135	1,059	1,011
1,152	19,0		29,95	100,00	93,30	89,01	0,345	1,152	1,075	1,025
1,155	19,4	31	30,55	102,00	95,17	90,79	0,353	1,178	1,099	1,049
1,160	19,8	32	31,52	105,24	98,19	93,67	0,366	1,221	1,139	1,087
1,163	20,0		32,10	107,17	100,00	95,39	0,373	1,246	1,163	1,109
1,165	20,3	33	32,49	108,48	101,21	96,55	0,379	1,264	1,179	1,125
1,170	20,9	34	33,46	111,71	104,24	99,43	0,392	1,307	1,220	1,163
1,171	21,0		33,65	112,35	104,82	100,00	0,394	1,316	1,227	1,171
1,175	21,4	35	34,42	114,92	107,22	102,28	0,404	1,350	1,260	1,202
1,180	22,0	36	35,39	118,16	110,24	105,17	0,418	1,394	1,301	1,241
1,185	22,5	37	36,31	121,23	113,11	107,90	0,430	1,437	1,340	1,279
1,190	23,0	38	37,23	124,30	115,98	110,63	0,443	1,479	1,380	1,317
1,195	23,5	39	38,16	127,41	118,87	113,40	0,456	1,523	1,421	1,355
1,200	24,0	40	39,11	130,58	121,84	116,22	0,469	1,567	1,462	1,395

**Salpetersäure.**

$\text{HNO}_3 = 63,02$ , bis 94–95% stark.

Die Salpetersäure stellt im reinen Zustande eine wasserhelle, die technische Säure eine gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die bei starker Konzentration raucht. Sie kommt in den verschiedensten Stärkegraden in den Handel, meist als 35/36grädige Ware vom spez. Gewicht 1,32 mit einem Gehalt von ca. 50% Salpetersäure. Die technische Säure ist durch mancherlei Stoffe (salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Salzsäure, Eisen, Natriumsulfat, Jod usw.) verunreinigt. Bei der untergeordneten Rolle, welche die Salpetersäure in der Textilindustrie spielt, kann auf eine eingehende Beschreibung der Untersuchungsmethoden verzichtet werden. Wichtiger für die Zwecke der Textilindustrie ist die Bestimmung der Salpetersäure als Salz und Verunreinigung.

Gehaltsbestimmung. a) Aräometrisch. Der Gehalt der Säure kann auf aräometrischem Wege vermittlels der untenstehenden Tabelle ermittelt werden. Die Zahlen dieser Tabelle beziehen sich auf chemisch reine Säure, die technische Ware wird meist etwas schwächer sein.

b) Volumetrisch. 50 g werden zu 1 l gelöst und 50 cem mit Normalnatronlauge (Phenolphthalein oder Methylorange) titriert (Gesamtsäure).

$$1 \text{ cem n. Lauge} = 0,06302 \text{ g } \text{HNO}_3.$$

Da nach dieser Methode etwa vorhandene Salz- und Schwefelsäure mitbestimmt wird, müssen diese nötigenfalls einzeln nach einer der beschriebenen Methoden ermittelt und von dem Befund der Gesamtsäure in Abzug gebracht werden. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure, welche Methylorange zersetzt, wird Phenolphthalein angewandt.

c) Gravi metrische Nitronmethode (nach M. Busch<sup>1)</sup>). Die von Busch entdeckte Base „Nitron“ bildet mit Salpetersäure ein schwer lösliches Salz, worauf die Bestimmung beruht. Störend wirken dabei: Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, salpetrige Säure, Chromsäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Rhodanwasserstoff, Ferro-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 1905, 861; Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 494; Treadwell, II. S. 340.



und Ferricyanwasserstoff, Pikrin- und Oxalsäure, die abwesend sein oder vorher entfernt werden müssen. Ca. 0,1 g Salpetersäure haltende Substanz löst man in 80–100 ccm Wasser, fügt 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, erhitzt fast zum Sieden und gibt in einem Guß 10–12 ccm Nitronacetatlösung (10 g Nitronbase in 100 ccm 5proz. Essigsäure gelöst) hinzu. Man läßt 1–2 Stunden in Eiswasser stehen, filtriert dann (am besten durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel), saugt gut ab und wäscht noch mit 10 bis 12 ccm Eiswasser nach. Man trocknet bei  $110^{\circ}$  und wägt das Nitronnitrat,  $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3 = 375,18$ .

1 g Nitronnitrat = 0,16794 g  $HNO_3$  = 0,144 g  $N_2O_5$ .

Die Löslichkeit des Nitronnitrats in schwach angesäuertem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur beträgt 0,0099 g (= 0,0017 g  $HNO_3$ ) in 100 ccm. Trotzdem fallen die Resultate nicht zu niedrig aus und eine Korrektur braucht nicht angebracht zu werden.

Verunreinigungen. Die meisten Verunreinigungen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Eisen, werden nach bereits besprochenen Methoden ermittelt. — Im Abdampfrückstand werden außer Eisen Alkalisalze, Erdalkalisalze aufgefunden. — Zur Ermittlung der Untersalpetersäure verfährt man nach Lunge<sup>1)</sup>.

#### *Salpetersäure in Nitraten.*

Von größerer Wichtigkeit als die Bestimmung der Salpetersäure in freier Säure ist für die Färberei die Bestimmung von gebundener Salpetersäure, sei es als konstituierenden Bestandteil, sei es als Verunreinigung. Die wichtigsten eingeführten Methoden sind folgende.

a) Alkalische Reduktion zu Ammoniak. Das Nitrat wird entweder (Stutzer) in alkalischer Lösung mit Aluminium<sup>2)</sup> und Natronlauge, oder (Sievert) in alkoholischer Kalilösung mit reinem (staubfreiem) Zink- und Eisenpulver, oder am besten<sup>3)</sup> mittels der Devardaschen Legierung (in vorzüglicher Qualität von der Aluminiumfabrik in Neuhausen zu beziehen) zu Ammoniak

<sup>1)</sup> Lunge-Lunge, I. S. 329.

<sup>2)</sup> Das hierzu verwendete Aluminium muß bestimmten Bedingungen entsprechen und wird von der Aluminium- und Magnesiumfabrik zu Hemelingen bei Bremen in richtiger Zusammensetzung geliefert.

<sup>3)</sup> Treadwell, II. S. 342.

reduziert. Nach der Reduktion wird die Lösung destilliert, das entstandene Ammoniak in titrierter, vorgelegter Säure aufgefangen, die überschüssige Säure mit titrierter Lauge zurückgemessen und aus dem Verbräuche an Säure das Ammoniak bzw. die Salpetersäure berechnet.

b) Saure Reduktion zu Ammoniak. Vielfach wird auch nach Ulsch<sup>1)</sup> in verdünnter schwefelsaurer Lösung vermittle Eisenpulver (*Ferrum hydrogenio reductum*) reduziert; erst ohne Erwärmen, dann zur Beschleunigung bei mäßiger Flamme auf Asbest, allmählich zum Sieden gebracht. In ca. 15 Minuten ist die Reduktion beendet. Nach dem Abkühlen wird mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt, einige Körnchen Zink beigefügt und destilliert. Das Destillat wird in vorgelegter, genau gemessener, überschüssiger Normalschwefelsäure aufgefangen, der Überschuß, wie unter a), nach Beendigung der Operation ( $\frac{3}{4}$ —1 $\frac{1}{4}$  Stunde) mit n. Natronlauge zurücktitriert und berechnet:

1 ccm verbrauchter n. Schwefelsäure = 0,014 g N = 0,017 g  $\text{NH}_3$   
= 0,054 g  $\text{N}_2\text{O}_5$  = 0,063 g  $\text{HNO}_3$  = 0,085 g  $\text{NaNO}_3$  = 0,101 g  $\text{KNO}_3$ .

Andere Analytiker nehmen statt Schwefelsäure-Eisenpulver zur Reduktion Zink-Eisenstaub und Eisessig. Bei der Bestimmung von Nitraten löst man z. B. 20 g Salz zu 1 l und benutzt 50 ccm der Lösung zur Reduktion (=1 g Nitrat), welche man in einem Literkolben mit 1 g Eisenpulver und 20 ccm Schwefelsäure (1 : 2) ausführt.

Handelt es sich um die Bestimmung von Salpetersäure-Verunreinigungen in Beizen, so müssen wesentlich größere Mengen in Arbeit genommen werden, als bei reinen Salzen.

Ferner ist bei manchen Beizen Rücksicht darauf zu nehmen, ob sie nicht auch schon Ammoniak bzw. Ammonsalze und Hydroxylamin als Verunreinigung enthalten (s. a. u. Chlorzinn). In solchen Fällen ist die Methode a) nicht anwendbar und die Ulschsche Methode die geeignetste. v. Knorre<sup>2)</sup> arbeitete folgendes Verfahren bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak aus. Es wird zunächst 1. der Gesamtstickstoff (aus Salpetersäure, Hydroxylamin und Ammoniak) wie oben beschrieben nach Ulsch

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1891, 175.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1899, 254.

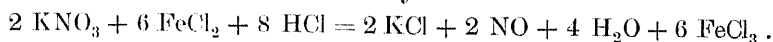
bestimmt. Alsdann wird 2. ein anderer Teil der Beize mit überschüssigem Kupfersulfat versetzt und darauf mit Kali- oder Natronlauge destilliert, wobei das Ammoniak überdestilliert, während sich das Hydroxylamin nicht zersetzt (= Ammoniak). Schließlich wird 3. durch längeres Eindampfen von Hydroxylaminlösungen mit viel überschüssiger Kali- oder Natronlauge auf dem Wasserbade alles Hydroxylamin aus der Flüssigkeit entfernt; dabei findet weder Bildung von Salpetersäure noch von salpetriger Säure statt. Man kann also zunächst das Hydroxylamin entfernen und dann nach Ulsch die Salpetersäure bestimmen. 1. = Salpetersäure + Ammoniak + Hydroxylamin, 2. = Ammoniak, 3. = Salpetersäure, 1 - 2 - 3 = Hydroxylamin.

Außerdem läßt sich erst alles Ammoniak und Hydroxylamin nach Donath und Meyeringh dadurch entfernen, daß man die betreffende Substanz (Beize) in überschüssige, siedende Fehlingsche Lösung einträgt, einige Zeit kocht, dadurch Hydroxylamin und Ammoniak vollständig entfernt und dann die Salpetersäure nach Ulsch bestimmt.

Schließlich ist es nach Meyeringh möglich, alles Hydroxylamin durch Behandlung mit überschüssigem Ferrisalz bei 80 bis 90° zu zersetzen, wobei der Gesamtstickstoff des Hydroxylamins als Stickoxydul entweicht:  $2 \text{NH}_3\text{O} + 2 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{N}_2\text{O} + 4 \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{HCl}$ . Hiernach läßt sich in Mischungen von Nitraten und Hydroxylaminsalzen die Salpetersäurebestimmung in der Weise durchführen, daß man die Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssigem reinen Eisenchlorid etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde auf 80–90° erhitzt und in der nun von Hydroxylamin befreiten Lösung die Bestimmung nach Ulsch vornimmt. Enthält eine Lösung Nitrate, Hydroxylamin und Ammoniumsalze, so erhält man nach der Zerstörung des Hydroxylamins, wie vorstehend angegeben, bei Anwendung des Verfahrens von Ulsch die Summe von Salpetersäure und Ammoniak. Man kann bei solchen Mischungen auch nach Entfernung des Hydroxylamins das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge bestimmen und im Destillationsrückstande endlich die Salpetersäure ermitteln. (Vor dem Abdestillieren des Ammoniaks muß das gebildete Ferrosalz erst oxydiert werden.)

c) Methode Pelouze - Fresenius. Die Methode beruht darauf, daß beim Erhitzen eines Nitrates, bei Gegenwart von

viel Salzsäure und Ferrochlorid, letzteres zu Ferriehlorid oxydiert und die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert wird:



Das zurückgebliebene Ferrosalz wird gemessen. Ca. 1,5 g Blumen- draht (99,7 proz. oder von bestimmtem Wirkungswert) wird in einem mit Kohlensäure angefüllten Kolben mit 30—40 cem konzentrierter Salzsäure unter Einleiten von Kohlensäure gelöst und erkalten gelassen. Ca. 0,25—0,3 g des Nitrats werden dann in den Zersetzungskolben geworfen und  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbade — immer unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes — erhitzt. Zuletzt wird zur Beendigung der Reaktion zum Sieden erhitzt, bis die rein gelbe Farbe des Eisenchlorids auftritt, im Kohlen- säurestrom erkalten gelassen, mit ausgekochtem Wasser verdünnt, Mangansulfatlösung zugesetzt und das nicht oxydierte Ferrosalz mit  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung zurücktitriert.

1 cem  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung = 0,0126 g  $\text{HNO}_3$ .

Anwendung. Die Salpetersäure wird in nur beschränktem Maße in der Textilindustrie angewandt, beispielsweise mitunter zum Abziehen der Kunstwolle, zur Erzeugung gelber Kanten auf geküpter, blauer Wollstückware; zur Auflösung von Metallen; beim Gravieren von Druckwalzen; bei der Bereitung von Ferri- und Stammbeizen als Oxydationsmittel. Früher wurde Salpetersäure als Indigoreagens für die Wollfaser benützt (Indigotest), um reine Küpenfärbung von Anilinfarbstoffen zu unterscheiden. Heute ist diese Reaktion nicht mehr maßgebend, weil viele Anilinfarbstoffe mit Salpetersäure denselben gelben Fleck erzeugen.

Königswasser, Scheidewasser, Salpetersalzsäure. In vereinzeltten Fällen wird Salpetersäure zusammen mit Salzsäure als sog. Königswasser angewandt (1 T. Salpetersäure + 3 T. Salzsäure), z. B. zum Bleichen der Soupleseiden, zum Abziehen der Farben in der Kunstwollfärberei. Salpetersäure allein oder mit einem geringeren Salzsäurezusatz (2 T. Salpetersäure + 1 T. Salzsäure, stark verdünnt) wurde früher auch zum Gelbfärben stickstoffhaltigen Materials (Federn, Seide) verwendet, als es noch keine echten gelben Farbstoffe gab. Da das betreffende Material sehr geschwächt wird und heute eine größere Auswahl echter Farben zur Verfügung steht, wird dieses Verfahren wohl kaum noch gehandhabt.

Vol.-Gew. von Salpetersäuren verschiedener Konzentration bei 15° C. (bezogen auf Wasser von 40°) nach Lunge.

Volum- Gewicht bei 15° 40° (Luftl.)	Grade Baume	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten				1 Liter enthält Kilogramm			
			N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	Säure von 30° Bë.	Säure von 40° Bë.	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	Säure von 30° Bë.	Säure von 40° Bë.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,001	0,001	0,002	0,002
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	0,016	0,019	0,036	0,031
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	0,033	0,038	0,072	0,061
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	0,049	0,057	0,108	0,092
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	0,064	0,075	0,142	0,121
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	0,081	0,094	0,178	0,152
1,060	8,0	12	0,15	10,68	20,23	17,25	0,097	0,113	0,214	0,182
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	0,113	0,132	0,250	0,213
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	0,129	0,151	0,286	0,244
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	0,145	0,169	0,320	0,273
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	0,161	0,188	0,356	0,304
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	0,177	0,207	0,392	0,335
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	0,195	0,227	0,430	0,366
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	0,211	0,246	0,466	0,397
1,140	17,7	28	19,98	23,31	44,15	37,65	0,228	0,266	0,504	0,430
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	0,245	0,286	0,542	0,462
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	0,262	0,306	0,580	0,494
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	0,279	0,326	0,617	0,526
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	0,297	0,347	0,657	0,560
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	0,315	0,367	0,695	0,593
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	0,333	0,388	0,735	0,627
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	0,351	0,409	0,775	0,661
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	0,369	0,430	0,815	0,695
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	0,387	0,452	0,856	0,730
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	0,407	0,475	0,900	0,767
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	0,427	0,498	0,943	0,804
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	0,447	0,521	0,987	0,841
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	0,467	0,544	1,031	0,879
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	0,487	0,568	1,077	0,918
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	0,508	0,593	1,123	0,957
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	0,529	0,617	1,169	0,997
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	0,551	0,643	1,218	1,038
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	0,573	0,669	1,268	1,080
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,22	0,585	0,683	1,294	1,103
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	0,597	0,697	1,320	1,126
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85,27	0,603	0,704	1,333	1,137
1,335	36,2	67	45,62	53,22	100,80	85,95	0,609	0,710	1,346	1,148
1,340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	0,621	0,725	1,373	1,171
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	0,645	0,753	1,427	1,216
1,360	38,2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	0,671	0,783	1,483	1,265
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,91	0,698	0,814	1,543	1,314
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	0,725	0,846	1,603	1,366
1,3833	40,0	—	53,08	61,92	117,27	100,00	0,735	0,857	1,623	1,383
1,385	40,1	77	53,35	62,24	117,88	100,51	0,739	0,862	1,633	1,392
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	0,753	0,879	1,665	1,420

Volum- Gewicht bei 15° 4° (auf 1 l.)	Grade Eauwé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten				1 Liter enthält Kilogramm			
			N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	0,783	0,914	1,731	1,476
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	0,816	0,952	1,803	1,537
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	0,849	0,991	1,877	1,600
1,430	43,4	86	61,86	72,17	136,68	116,55	0,885	1,032	1,955	1,667
1,440	44,1	88	64,01	74,68	141,44	120,61	0,921	1,075	2,037	1,736
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	0,961	1,121	2,123	1,810
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	1,001	1,168	2,212	1,886
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	1,045	1,219	2,309	1,969
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,07	138,97	1,092	1,274	2,413	2,058
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	1,144	1,335	2,528	2,156
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	1,174	1,369	2,593	2,211
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	1,210	1,411	2,672	2,278
1,501	—	—	81,09	94,60	179,16	152,78	1,217	1,420	2,689	2,293
1,502	—	—	81,50	95,08	180,07	153,55	1,224	1,428	2,704	2,306
1,503	—	—	81,91	95,55	180,96	154,31	1,231	1,436	2,720	2,319
1,504	—	—	82,29	96,00	181,81	155,04	1,238	1,444	2,735	2,332
1,505	48,4	101	82,63	96,39	182,55	155,67	1,244	1,451	2,748	2,343
1,506	—	—	82,94	96,76	183,25	156,27	1,249	1,457	2,759	2,353
1,507	—	—	83,26	97,13	183,95	156,86	1,255	1,464	2,773	2,364
1,508	48,5	—	83,58	97,50	184,65	157,47	1,260	1,470	2,784	2,374
1,509	—	—	83,87	97,84	185,30	158,01	1,265	1,476	2,795	2,384
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	1,270	1,481	2,805	2,392
1,511	—	—	84,28	98,32	186,21	158,79	1,274	1,486	2,814	2,400
1,512	—	—	84,46	98,53	186,61	159,13	1,277	1,490	2,822	2,406
1,513	—	—	84,63	98,73	186,98	159,45	1,280	1,494	2,829	2,413
1,514	—	—	84,78	98,90	187,30	159,72	1,283	1,497	2,835	2,418
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	1,287	1,501	2,843	2,424
1,516	—	—	85,04	99,21	187,89	160,22	1,289	1,504	2,848	2,429
1,517	—	—	85,15	99,34	188,14	160,43	1,292	1,507	2,854	2,434
1,518	—	—	85,26	99,46	188,37	160,63	1,294	1,510	2,860	2,439
1,519	—	—	85,35	99,57	188,58	160,81	1,296	1,512	2,864	2,442
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	1,299	1,515	2,869	2,447

**Schweflige Säure (Schwefeldioxyd, Schwefelwasser).**

SO<sub>2</sub> = 64,06; in kaltem Wasser bis zu 10,75% SO<sub>2</sub> löslich.

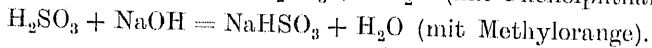
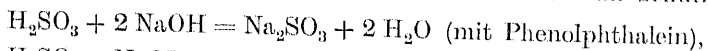
Dieschweflige Säure kommt entweder als wässrige Lösung (auch Schwefelwasser genannt) oder komprimiert als flüssige schweflige Säure (Schwefeldioxyd) in den Handel, letztere in nahtlosen Stahlzylindern (Mannesmann-Verfahren) von 60—100 kg Inhalt<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 1 kg flüssiges Schwefeldioxyd entspricht bei 0° und 760 mm Druck einem Gasvolumen von 348 Liter. Siedepunkt bei 760 mm Druck: — 10°; Schmelzpunkt: — 79°; spez. Gewicht bei 0°: 1,434; amtliche Prüfung der Transportzylinder auf 30 Atm. Druck.

mit einem Gehalt von 99,5—100 %  $\text{SO}_2$ . Die wässrige schweflige Säure kommt meist als 5—6proz. Ware auf den Markt, eignet sich aber wegen der Frachtkosten nicht zum Versand; ihre Herstellung ist demnach mehr oder weniger auf den Platz ihres Verbrauches beschränkt. Außerdem wird die schweflige Säure gasförmig von dem Verbraucher selbst durch Verbrennen von Schwefel hergestellt (Schwefelkammer, Schwefelkasten). — Die wässrige Säure unterliegt einer allmählichen Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff, wobei sie zu Schwefelsäure oxydiert wird. Außerdem nimmt der Gehalt bei längerem Aufbewahren infolge der Verflüchtigung der Säure konstant ab. Diesen beiden Umständen ist durch guten Verschluß der Behälter und Vermeidung längeren Lagerns zu steuern.

Gehaltsbestimmung. a) Aräometrisch. Reine wässrige Lösungen können annähernd aräometrisch bestimmt werden. Im allgemeinen wird man sich damit nicht zufrieden geben können, da sämtliche Verunreinigungen mit gemessen werden und die Zunahme des spezifischen Gewichtes bei höheren Konzentrationen sehr gering ist (s. Tabelle).

b) Acidimetrisch. Reine Lösungen können ferner acidimetrisch bestimmt werden. Hierbei ist zu bemerken, daß 1. die Gesamtsäure, also etwaig vorhandene Schwefelsäure, mit bestimmt wird, und daß 2. nicht der gesamte Sulfitgehalt ermittelt wird, sondern je nach Wahl des Indicators entweder freie Säure und Bisulfit (Phenolphthalein) oder nur die freie Säure (Methylorange). Von größter Wichtigkeit ist die Kenntnis des Verhaltens der Indicatoren zur schwefligen Säure und deren Alkalisalzen: Lackmus ist überhaupt nicht verwendbar, Phenolphthalein zeigt den Umschlag in rot bei Bildung des normalen Salzes ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), Methylorange den Umschlag in gelb bei Bildung des sauren Salzes ( $\text{NaHSO}_3$ ). Man erhält also einen durchaus verschiedenen Verbrauch an Alkali je nachdem, welchen Indicator man benützt.



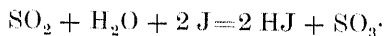
$\text{NaHSO}_3$  verhält sich also sauer gegenüber Phenolphthalein, neutral gegen Methylorange; man braucht daher mit ersterem zur Neutralisierung einer bestimmten Menge schwefliger Säure doppelt so viel Natronlauge als mit letzterem. Genauer fallen die Titrations-

tionen mit Methylorange aus, weil die fast stets vorhandene Kohlensäure ohne Einwirkung ist.

1 cem n. Lauge (Methylorange) = 0,064 g  $\text{SO}_2$ .

1 cem n. Lauge (Phenolphthalein) = 0,032 g  $\text{SO}_2$ .

c) Jodometrisch. Die jodometrische Methode läßt im Gegensatz zur acidimetrischen das Gesamt- $\text{SO}_2$  finden, gleichgültig ob als freie Säure, als Bisulfit oder als normales Sulfit vorhanden, während auf der anderen Seite Schwefelsäure und alle Verunreinigungen, die gegen Jod passiv sind, unberücksichtigt bleiben. Die Bestimmung beruht auf der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure:



Diese Reaktion verläuft aber nur dann quantitativ nach obiger Gleichung, wenn die Lösung der schwefligen Säure höchstens 0,04 Gewichtsprocente  $\text{SO}_2$  enthält. Bei größerem Gehalt werden schwankende Zahlen erhalten, wenn man die Jodlösung in die schweflige Säure einlaufen läßt. Läßt man aber umgekehrt die schweflige Säure (verdünnt oder konzentriert) unter beständigem Rühren zu der Jodlösung fließen, so findet vollständige Oxydation statt. Bei der Analyse von Sulfiten läßt man die Sulfitlösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung fließen.

Man verdünnt demnach nach Bunsen die schweflige Säure derart, daß 100 cem höchstens 0,04 g  $\text{SO}_2$  enthalten (mit frisch ausgekochtem und abgekühltem, destillierten Wasser), säuert mit Schwefelsäure an und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung bis zur beginnenden Blaufärbung. Oder man setzt einen Überschuß an Jodlösung zu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung zurück. — Oder aber man titriert eine vorgelegte Menge (etwa 50 cem)  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung mit einer Lösung der schwefligen Säure (beliebiger Konzentration) unter Zusatz von Stärkelösung bis zur Entfärbung. Die Stärkelösung wird vorteilhaft gegen Schluß der Titration zugegeben und die Konzentration darf nicht so hoch sein, daß Verdunstung der schwefligen Säure stattfindet.

1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,0032 g  $\text{SO}_2$ .

Die Titration in bicarbonatalkalischer Lösung ergibt nicht genaue Resultate, man müßte denn eine überschüssige Jodlösung



$\frac{1}{4}$  Stunde auf die schweflige Säure einwirken lassen und dann den Überschuß zurücktitrieren<sup>1)</sup>).

Bei der Untersuchung der flüssigen, schwefligen Säure wird das Druckgefäß mit einem gewogenen, mit verdünnter Natronlauge beschickten Absorptionsapparat (bestehend aus einem Erlenmeyerkolben und einem Kugelrohr) verbunden, einige g Gas eingeleitet, die Zunahme des Apparates durch Wägung bestimmt, die alkalische Sulfitlösung zu 1 l mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt und die schweflige Säure wie oben durch Einfließenlassen in eine vorgelegte Menge titrierter und mit Salzsäure angesäuerter Jodlösung bestimmt.

d) Gewichtsanalytisch. Die schweflige Säure kann mit Chlor, Brom, Wasserstoffsuperoxyd u. a. zu Schwefelsäure oxydiert und letztere gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt werden. Man läßt beispielsweise zu einer Lösung von schwefliger Säure oder von Sulfit Chlor- oder Bromwasser zufließen, vertreibt den Überschuß des Halogens durch Kochen und fällt mit Chlorbarium.

Verunreinigungen. Die flüssige schweflige Säure wird außer der erwähnten jodometrischen Gehaltsbestimmung auch noch gasometrisch geprüft. Es wird etwas Schwefligsäuregas in ein mit verdünnter Natronlauge gefülltes Eudiometer eintreten gelassen und beobachtet, ob alles absorbiert wird, also keine Luft bzw. Stickstoff enthalten ist. Außerdem werden die Druckgefäße nach dem Abblasen auf einen eventuell darin zurückgebliebenen Rückstand, Wasser oder Schwefelsäure, untersucht.

Die Schwefelsäure ist die weitaus wichtigste Verunreinigung der schwefligen Säure, die in Mengen bis zu 20% beobachtet worden ist<sup>2)</sup>. Sie wird in bekannter Weise mit Chlorbarium nachgewiesen und bestimmt. Eine andere, einfache Methode ist die Differenzmethode, die in mancherlei Weise ausgeführt werden kann. Man titriert beispielsweise eine Probe mit Methylorange, die andere mit Phenolphthalein. Bei Anwendung des ersteren Indicators wird man weniger Lauge brauchen als bei Anwendung des letzteren Indicators. Der Unterschied der bei beiden Titra-

<sup>1)</sup> Treadwell, II. S. 525; Rupp, Berl. Ber. 1902, 3694.

<sup>2)</sup> Lunge-Lunge, I. S. 305.

tionen verbrauchten cem n. Lauge, multipliziert mit 0,064, gibt die Menge der freien schwefligen Säure an; der Rest von Lauge entspricht der Schwefelsäure oder sonstigen starken Mineralsäure. Bei reiner Säure muß also die eine Titration (Phenolphthalein) genau doppelt so viel cem Lauge verbrauchen, als die zweite (Methylorange). Diese Methode trifft nur dann zu, wenn die schweflige Säure nicht durch Bisulfite verunreinigt ist, also keinen wägbaren Glührückstand hinterläßt.

Außerdem kann die Säure jodometrisch und acidimetrisch bestimmt werden. Wenn fremde Säuren vorliegen, so wird auf jodometrischem Wege weniger  $\text{SO}_2$  gefunden als auf acidimetrischem Wege. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dem Gehalt an fremden Säuren. Voraussetzung für die Anwendungsfähigkeit dieser Methode ist gleichfalls die Abwesenheit von Sulfiten.

Im Abdampfrückstande werden alle metallischen, erdalkalischen und alkalischen Verunreinigungen gefunden. Es kommen hauptsächlich Natriumsalze, sowie Calcium- und Magnesiumsulfite in Frage. Letztere meist dann, wenn die schweflige Säure einen Zusatz von sog. „Sulfitlauge“ der Cellulosefabriken erhalten hat oder mit Hilfe dieser Sulfitlauge hergestellt worden ist.

#### *Bestimmung der schwefligen Säure in Sulfiten.*

a) Gesamt- $\text{SO}_2$ . Die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Salzen geschieht fast immer nach der oben unter c) beschriebenen jodometrischen Methode. Der einzige Unterschied in der Bestimmung ist der, daß man die freie schweflige Säure in neutrale Jodlösung, die Sulfitlösung in mit Salzsäure angesäuerte Jodlösung fließen läßt. Es muß so viel Salzsäure zugegeben sein, daß die gesamte Säure freigemacht wird.

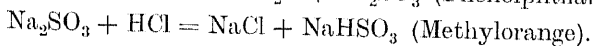
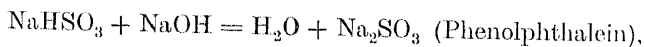
b) Basizität der Sulfite. Wie unter b) gezeigt worden ist, verhalten sich saure Sulfite anders gegen die Indikatoren als normale Sulfite. Man kann demnach Bisulfite mit Alkali und Phenolphthalein bis zum Eintritt der Rotfärbung titrieren, dagegen nicht mit Methylorange.

1 cem n. Alkalilauge = 0,032 g  $\text{SO}_2$  (Phenolphthalein); dabei wird alle schweflige Säure bestimmt, die als freie Säure und als Bisulfit zugegen ist.

Auf der anderen Seite kann man normale Sulfite mit titrierter Säure und Methylorange abtitrieren. Der Farbumschlag findet statt, sobald alles  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in  $\text{NaHSO}_3$  übergegangen ist.

1 cem n. Säure = 0,064 g  $\text{SO}_2$  (Methylorange);  
dabei wird nur das normale Sulfit bestimmt, während das Bisulfid unberücksichtigt bleibt.

In Gemischen von freier schwefliger Säure mit Bisulfid oder von Bisulfid mit normalem Sulfid kann man folgenderweise verfahren. Im ertseren Falle ( $\text{SO}_2 + \text{NaHSO}_3$ ) titriert man zuerst mit n. Lauge und Methylorange (1 cem n. Lauge = 0,064 g freie  $\text{SO}_2$ ), dann setzt man Phenolphthalein zu und titriert mit Alkali weiter (1 cem n. Lauge = 0,032 g „halbfreie“  $\text{SO}_2$ ). — Im zweiten Falle ( $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ ) kann man die gesamte schweflige Säure durch Titration mit Jod bestimmen (1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,0032 g  $\text{SO}_2$  als  $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ ), während die halbgebundene schweflige Säure („Bisulfitsäure“) durch Titration mit Alkali und Phenolphthalein ermittelt wird (1 cem n. Lauge = 0,032 g  $\text{SO}_2$  als „Bisulfitsäure“, halbfreie schweflige Säure). Die Differenz beider Befunde entspricht dem Gehalt an „gebundener“ schwefliger Säure (normalem Sulfid,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Man kann aber auch die halbgebundene schweflige Säure durch Titration mit Alkali und Phenolphthalein und die gebundene schweflige Säure durch Titration mit n. Säure und Methylorange bestimmen.



Wird eine Sulfidlösung mit Methylorange versetzt, so zeigt also ein Rotwerden der Flüssigkeit die Gegenwart freier schwefliger Säure an; wird die Lösung aber gelb, so liegt entweder genau halbgesättigte schweflige Säure ( $\text{NaHSO}_3$ ) oder eine Mischung von normalem Sulfid mit Bisulfitsäure ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3$ ) vor.

Die Handelssulfite kommen bezüglich dieses Punktes der Basizität in verschiedenen Marken in den Handel, wie unter Natriumsalzen (s. d.) näher besprochen wird.

Anwendung der schwefligen Säure. Zum Bleichen von Wolle, Seide und Stroh. Die bleichende Wirkung der schwefligen Säure tritt nur bei Gegenwart von Wasser ein; die zu bleichende Ware muß daher, wenn man mit gasförmiger schwefliger

Säure arbeitet, in feuchtem Zustande in die Schwefelkammer gelangen. Hierzu nötige schweflige Säure wird oft durch Verbrennen von Schwefel (etwa 6% vom Gewicht der Ware) vom Bleicher selbst erzeugt. Mit schwefliger Säure gebleichte Wolle dunkelt oft beim Lagern oder Tragen nach. Als Ersatz des „Antichlors“, zum Entfernen der letzten Reste des Chlors (Hypochlorite usw.), zum Waschen von mit Chamäleon gebleichter Ware zwecks Entfernung des auf der Faser niedergeschlagenen Mangansuperoxydes. In der Druckerei als Lösungsmittel für gewisse Farbstoffe (Coerulein, Alizarinblau); manche Farbstoffe kommen direkt als Natriumbisulfitdoppelverbindung in den Handel. Für teilweise dieselben Zwecke wird auch das Natriumbisulfit angewendet.

Spezifische Gewichte der wässerigen schwefligen Säure verschiedener Konzentration 15,5° (Giles und Shearer).

Spez. Gew.	Gew. Proz. SO <sub>2</sub>	Spez. Gew.	Gew. Proz. SO <sub>2</sub>
1,0051	0,99	1,0438	8,68
1,0102	2,05	1,0492	9,80
1,0148	2,87	1,0541	10,75
1,0204	4,04	1,0597	11,65
1,0252	4,99	(bei 12,5°)	
1,0297	5,89	1,0668	13,09
1,0353	7,01	(bei 11°)	
1,0399	8,08		

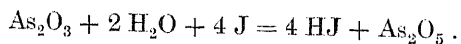
### Arsenige Säure (Arsenik).

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 198; L. k. W. = 1,8 : 100; L. h. W. = 7 : 100.

Die arsenige Säure ist äußerst giftig. In der Hitze wird sie ohne zu schmelzen in grauweiße, nach Knoblauch riechende, kondensierbare Dämpfe verwandelt.

Gehaltsbestimmung. Ca. 5 g Arsenik werden in einer Porzellanschale bei Wasserbadtemperatur in möglichst wenig starker, reiner Natronlauge gelöst. Die Lösung wird unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphthaleinlösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfärbung des Indicators versetzt, dann werden 20 g Natriumbicarbonat (in 500 cem kaltem Wasser gelöst) der Lösung zugefügt. Sollte dieselbe noch rot erscheinen, so wird durch einige Tropfen Schwefelsäure entfärbt. Es wird nun auf

11 aufgefüllt, mit dieser bicarbonathaltigen Arseniklösung eine Bürette gefüllt und eine vorgelegte Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung (etwa 25 ccm) unter Zugabe von etwas Stärkelösung (am besten gegen Schluß der Titration) bis zur Entfärbung titriert. Die Reaktion verläuft:



1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,00495 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Zinnoxidul und antimonige Säure dürfen nicht zugegen sein.

Die Anwendung ist wegen der Giftigkeit eine sehr beschränkte und geht immer mehr zurück, zumal der Gebrauch nicht in allen Ländern gestattet ist. (Arsengesetze s. Heermann: Koloristische und textilchemische Untersuchungen. S. 192.) — Die arsenige Säure wird noch in vereinzelt Fällen im Kattundruck bzw. Halbseidedruck benützt. Früher kam eine Beize für Farbstoffe auf Baumwolle zur Verwendung, die durch Lösen von 3 T. Arsenik in 10 T. Glycerin von 22° Bé hergestellt wurde und als „Glycerin-Arsenik“ bezeichnet wurde.

### Essigsäure.

$\text{CH}_3\text{COOH} = 60,03$ ; mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Die Essigsäure kommt in den verschiedensten Konzentrationen und Reinheitsgraden in den Handel. Die Konzentration kann zwischen 100% (Eisessig) und einer beliebigen Verdünnung, die Reinheit kann zwischen chemisch reiner Ware und rohem nicht rektifiziertem Holzessig schwanken; die Essigsäure kann ferner Oxydations-, Gärungs- oder Holzessigsäure sein.

Roher Holzessig von Laubhölzern wiegt gewöhnlich 4 bis 5° Bé und enthält, die Gesamtsäure auf Essigsäure berechnet, 8 bis 11% Säure. Neben Essigsäure enthält dieses Produkt noch viele andere organische Stoffe, wie Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure usw.; ferner Holzgeist, Aceton, Allylalkohol, Ester, Ketone, Aldehyde, Acetale, Furfurol, Phenole und ihre Äther, Kreosot, Kohlenwasserstoffe und andere noch nicht näher bekannte flüchtige und nichtflüchtige Körper, die mit verschiedenen alten Namen wie Eupion, Piknamar, Pittakal usw. belegt sind. Destilliert man rohen Holzessig, so bleibt ein teeriger Rückstand zurück, zähflüssig oder fest, je nachdem ob mehr oder weniger an flüchtigen Stoffen erschöpft. Im allgemeinen wird

der rohe Holzeßig holzgeistfrei in den Handel gebracht und enthält dann einen etwas höheren Gehalt an organischen Säuren, Teer u. a. — Holzeßig von Nadelhölzern enthält weniger Essigsäure und Holzgeist, aber mehr teerige Produkte.

Destillierter Holzeßig. Dieser ist das Destillat von rohem Holzeßig, ist teearm,  $1\frac{1}{2}$ – $2^{\circ}$  Bé schwer und enthält 6–9% Essigsäure (die Gesamtsäure auf Essigsäure berechnet); er ist auch meist holzgeistfrei, hat aber wie der rohe Holzeßig einen stark brenzlichen Geruch.

Rohe Essigsäure kommt wohl nicht mehr in den Handel. Die sogenannte technische Essigsäure von 30–60% ist mehr oder weniger vorgereinigt, frei von Metallen und Mineralsäuren.

Technische Essigsäure. Die technische Essigsäure wird zum größten Teil durch Destillation von holzeßigsaurem Kalk (Graukalk) mit Schwefelsäure erhalten. Diese Provenienz ist diejenige, welche in den allermeisten Fällen in der Färberei und im Zeugdruck in Frage kommt (meist 30proz., aber auch 50proz. oder 60proz. Säure). Bei höherer Konzentration wird meist eine reinere Ware geliefert, worunter z. B. die „Essigessenz“ (80%) zu erwähnen ist. Eine noch stärkere Säure, 99% (Eisessig) wird in der Textilindustrie wohl kaum verwendet.

Gehaltsbestimmung der Essigsäuren. a) Die aräometrische Gehaltsbestimmung bei rohen Essigsäuren, rohem Holzeßig läßt schon um deswillen im Stich, weil diese Produkte eine große Menge von Nebenbestandteilen führen. Die aräometrische Prüfung bei technischer und reiner Ware ist nicht ohne weiteres zu benutzen, weil beim Verdünnen z. T. eine Kontraktion und Erhöhung des spezifischen Gewichtes stattfindet. Im übrigen gibt die untenstehende Tabelle das Verhältnis von Säuregehalt zum spezifischen Gewicht wieder; bei einem spezifischen Gewicht über 1,0553 muß näher geprüft werden, welchem Gehalt die Säure entspricht, indem mit etwas Wasser verdünnt und nochmals gespindelt wird. Nimmt das spezifische Gewicht zu, so war die Säure stärker als 78proz., nimmt es ab, so war sie schwächer als 78proz.

b) Volumetrische Gehaltsbestimmung. Etwa 20 bis 50 g (je nach der Stärke) werden zu einem l gelöst und 50 ccm der Lösung mit n. Natronlauge (Phenolphthalein) titriert.

1 ccm n. Natronlauge = 0,06 g Essigsäure (Gesamtsäure).

Rohe, starkgefärbte Säuren können mitunter nicht durch direkte Titration bestimmt werden. In solchen Fällen bedient man sich der Tüpfelmethode mit Lackmuspapier. Es werden hierbei auch etwaig vorhandene andere Säuren mitbestimmt.

c) Mohrsche Methode (bei stark gefärbten Säuren). Anstatt auf Lackmuspapier zu tüpfeln, arbeitet man mitunter auch zweckmäßig nach Mohr, indem man z. B. 5 g Essigsäure mit genau gewogenem, reinem, überschüssigem Calciumcarbonat bei Siedehitze behandelt, filtriert, den Rückstand mit heißem Wasser auswäscht und das unzersetzte Calciumcarbonat titriert. Letzteres geschieht am einfachsten durch direkte Titration mit n. Salzsäure (Methylorange) oder nach Mohr durch Zusetzen von überschüssiger, titrierter Salpetersäure und Rücktitration mit n. Lauge.

$1 \text{ g CaCO}_3 = 1,2 \text{ g Essigsäure.}$

$(1 \text{ cem n. Säure} = 0,05 \text{ g CaCO}_3 = 0,06 \text{ g Essigsäure.})$

d) Destillationsmethode. In vielen Fällen kann auch die Mohrsche Methode nicht gut angewandt werden, z. B. bei beträchtlichem Teergehalt, welcher mit der Kreide ausfällt, dieselbe okkludiert, die ganze Masse unlöslich macht oder dunkel färbt. In solchen Fällen bedient man sich der Destillationsmethode. Man neutralisiert eine gewogene Probe mit Calciumcarbonat, dampft zur Trockne und bringt den Trockenrückstand in einen Kolben. Dann fügt man für je 5 g desselben 50 cem Phosphorsäure vom sp. G. 1,2 und 50 cem Wasser zu, destilliert mit einem Liebig'schen Kühler, fängt das Destillat in einer Vorlage auf und titriert dasselbe nach Beendigung der Operation mit Normallauge (Phenolphthalein). S. a. u. Acetaten.

$1 \text{ cem n. Lauge} = 0,06 \text{ g Essigsäure.}$

Verunreinigungen. Salz- und Schwefelsäure<sup>1)</sup> wird nach bereits besprochenen Methoden ermittelt und von der Gesamtsäure, falls als freie Säure vorhanden, in Abzug gebracht.

Metalle werden gefunden, indem die Säure zunächst stark verdünnt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet wird (Schwermetalle); ferner mit Schwefelammonium, Ammoniumoxalat (Kalk) usw. nach gewöhnlichen analytischen Methoden.

Im Abdampfrückstand, welcher bei reiner Essigsäure nur wenige mg pro 100 g Säure betragen darf, werden Alkalisalze,

<sup>1)</sup> S. a. u. Essigsprit.

sowie alle Metalle (Eisen, Blei usw.), Teerstoffe u. a. gefunden. Ein Grenzwert für rohen Holzessig läßt sich im allgemeinen nicht geben. Ist freie Schwefelsäure neben Sulfaten vorhanden, so wird sie durch Aufnehmen des Abdampfrückstandes mit Alkohol von den Salzen getrennt. Nach der Filtration und dem Auswaschen mit Alkohol wird die saure Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge titriert oder mit Chlorbarium als Bariumsulfat bestimmt.

Gesamtmenge der freien Mineralsäure. a) Nach Hilger<sup>1)</sup>. 20 cem Essig bzw. etwa 2–3 g Essigsäure 30 proz. werden mit Normalnatronlauge nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem, violettem Lackmuspapier genau neutralisiert, auf etwa  $\frac{1}{10}$  des Vol. in einer Porzellanschale eingedampft und nach Zusatz einiger Tropfen Methylviolettlösung in der Siedehitze mit Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergang titriert. Was an Normallauge mehr verbraucht wurde, als an Normalsäure, entspricht der freien Mineralsäure in der Essigsäure.

b) Schidrowitz<sup>2)</sup> titriert Mineralsäure in der Essigsäure direkt mit Methylorange als Indicator unter Zusatz von Alkohol. Der Zusatz von Alkohol zu einer durch Methylorangefärbung rosa oder rotbraun gefärbten Essigsäurelösung verursacht einen Farbumschlag nach reinem Gelb. Die günstigsten Resultate werden erhalten, wenn man ein gleiches Vol. Alkohol zu der zu titrierenden Lösung zusetzt und nach Verbrauch von je 3 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilösung je 1 cem Alkohol weiter zugibt. Vom Indicator wird nur 1 Tropfen gebraucht. Die Essigsäure reagiert nicht auf Methylorange und die verbrauchte Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge wird auf Schwefel- oder Salzsäure berechnet, je nachdem welche Mineralsäure zugegen ist. Stark gefärbte Essigsäure wird unter Verwendung von Methylorangepapier in derselben Weise titriert.

Organische Säuren. Weinsäure (freie) weist man durch Verdampfen von 50–100 cem Essigsäure, Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol und Versetzen der Lösung mit Chlorkalium nach, wobei sich Weinstein abscheidet. Diese Verunreinigung kommt kaum in Frage.

Oxalsäure (freie) gibt mit Gipslösung einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Kalk (kommt kaum in Frage).

<sup>1)</sup> Lange-Schüle, III. S. 592.

<sup>2)</sup> The Analyst 1903, 233.



Ameisensäure. Der Nachweis von Ameisensäure in Essigsäure und umgekehrt hat infolge der technischen Darstellung billiger Ameisensäure eine wichtige Bedeutung erlangt. S. u. Ameisensäure (S. 105).

Schweflige Säure, die mitunter in Essigsäure vorkommt, wird an der Entfärbung von Jodstärkekleister erkannt.

Empyreumatische Bestandteile werden an dem brenzlichen Geruch, besonders nach dem Verdünnen und Neutralisieren erkannt. Außerdem wirken diese Stoffe reduzierend auf Chamäleonlösung. Aus dem Verbrauch an Chamäleon läßt sich die Menge der empyreumatischen Stoffe annähernd bestimmen. Reine Essigsäure reduziert Chamäleonlösung (im Gegensatz zu Ameisensäure) nicht. Der Nachweis der Ameisensäure (Guyot) vermittelt dieser Reaktion ist aber ein unsicherer, wenn nicht das Fehlen anderer Chamäleon reduzierender Stoffe erwiesen ist.

Arsen kann mittels der Bettendorfschen Reaktion (Zinnchlorür) oder mit einer Lösung von unterphosphoriger Säure in Salzsäure nachgewiesen werden. 1 T. unterphosphorigsaures Natrium wird mit 2 T. konzentrierter Salzsäure (sp. G. 1,19) angerieben und nach 10 Minuten durch Glaswolle vom Kochsalz abfiltriert. Dieses Reagens ist vollkommen farblos und soll noch empfindlicher als Zinnchlorür sein (Engel-Bernards Reagens).

Volumgewicht der Essigsäure bei 15° nach Oudemann.

Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.
1,0007	1	1,0270	19	1,0492	37	1,0653	55
1,0022	2	1,0284	20	1,0502	38	1,0660	56
1,0037	3	1,0298	21	1,0513	39	1,0666	57
1,0052	4	1,0311	22	1,0523	40	1,0673	58
1,0067	5	1,0324	23	1,0533	41	1,0679	59
1,0083	6	1,0337	24	1,0543	42	1,0685	60
1,0098	7	1,0350	25	1,0552	43	1,0691	61
1,0113	8	1,0363	26	1,0562	44	1,0697	62
1,0127	9	1,0375	27	1,0571	45	1,0702	63
1,0142	10	1,0388	28	1,0580	46	1,0707	64
1,0157	11	1,0400	29	1,0589	47	1,0712	65
1,0171	12	1,0412	30	1,0598	48	1,0717	66
1,0185	13	1,0424	31	1,0607	49	1,0721	67
1,0200	14	1,0436	32	1,0615	50	1,0725	68
1,0214	15	1,0447	33	1,0623	51	1,0729	69
1,0228	16	1,0459	34	1,0631	52	1,0733	70
1,0242	17	1,0470	35	1,0638	53	1,0737	71
1,0256	18	1,0481	36	1,0646	54	1,0740	72

Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.
1,0742	73	1,0748	80	1,0731	87	1,0674	94
1,0744	74	1,0747	81	1,0726	88	1,0660	95
1,0746	75	1,0746	82	1,0720	89	1,0644	96
1,0747	76	1,0744	83	1,0713	90	1,0625	97
1,0748	77	1,0742	84	1,0705	91	1,0604	98
1,0748	78	1,0739	85	1,0696	92	1,0580	99
1,0748	79	1,0736	86	1,0686	93	1,0553	100

### Essigsprit und Essig.

Unter dem Namen Essigsprit kommt in der Färberei vielfach eine Gärungsessigsäure von 8—12% zur Anwendung. Während an die technische Essigsäure nicht so hohe Anforderungen gestellt werden, was Empyreuma und Verunreinigungen betrifft, so sind diese Anforderungen an den Essigsprit um so höhere. Derselbe muß vor allen Dingen frei von Empyreuma und jeglicher Spuren von Mineralsäure sein, welche letztere Bedingung allerdings auch bei guter technischer Essigsäure zu stellen ist. Die Untersuchung des Essigsprits ist im allgemeinen dieselbe wie bei Essigsäure: Essigsäuregehalt, Mineralsäuren, Abdampfrückstand, Metalle usw. In nachfolgendem seien nur die besonderen Unterscheidungsmerkmale zwischen technischer Essigsäure und Gärungsessigsäure, sowie die qualitative Prüfung auf Mineralsäuren besprochen.

**Freie Mineralsäuren.** Zum Nachweis von freien Mineralsäuren in Essigsprit bedient man sich außer den bereits erwähnten Methoden einer Methylviolettlösung (0,1 g Methylviolett 2 B, Nr. 56 der Farbenfabriken Bayer in 1 l Wasser). Der Essigsprit wird bis auf einen Essigsäuregehalt von etwa 2% verdünnt und zu 20—25 ccm dieser Lösung 4—5 Tropfen obiger Violettlösung zugesetzt. Bei Eintritt von Grünfärbung ist auf viel, bei Eintritt von Blaufärbung auf wenig freie Mineralsäure zu schließen. Zweckmäßig wird zum Vergleich ein Parallelversuch mit reinem Essig, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, ausgeführt. Freie Schwefelsäure wird ferner durch Eindampfen von ca. 50 ccm des Musters mit 0,01 g Stärke auf  $\frac{1}{5}$  des Vol. nachgewiesen. Falls freie Schwefelsäure vorhanden ist, wird die Stärke invertiert und liefert mit Jodlösung keine Blaufärbung mehr. Oder es wird mit etwas Zucker bis zur Trockne eingedampft,

wobei etwaige Schwefelsäure infolge der Verkohlung des Zuckers einen schwarzen Ring hinterläßt. — Freie Salzsäure wird im Destillate mit Silberlösung, Salpetersäure im Destillate mit Brucin oder Schwefelsäure-Eisenvitriol nachgewiesen.

Charakteristische Bestandteile. Die Gärungssessigsäure enthält im allgemeinen einen größeren Abdampfrückstand als reine Essigsäure. Der Rückstand weist eine Anzahl charakteristischer Bestandteile auf: Weinstein, freie Weinsäure, Glycerin, Dextrin, Phosphorsäure (Wein-, Bier-, Malzessig). Der Spiritessig weist einen geringeren Gehalt an Extrakt und Asche auf; letztere reagiert entweder neutral oder schwach alkalisch. Diese Merkmale sind aber keine untrüglichen Zeichen für die Echtheit eines Essigsprits oder einer Essigsorte, weil die Bestandteile auch in reinen Naturprodukten fehlen, bzw. künstlich zugesetzt sein können.

*Unterscheidung der Gärungssessigsäure von Essigsäure<sup>1)</sup>,*  
die durch Destillation von Hölzern bzw. aus essigsauerm Kalk hergestellt ist.

Die Unterscheidungsmethode durch Entfärbung von Chamaeleonlösung ist sehr unzuverlässig. Der mikroskopische Nachweis von Essigpilzen in Gärungssessigsäure hat nur für schlecht filtrierten Essig Geltung.

a) Besser ist schon die Rothenbachsche Methode. 50 cem Essig werden mit 20—30 cem reinem Chloroform geschüttelt, die Chloroformschicht durch ein trockenes Filter filtriert und stark abgekühlt. Bei Gärungssessigsäure (bzw. Gärungssessig) wird dabei die Chloroformschicht trübe. Zu der abgekühlten Flüssigkeit werden 2—3 cem Salpeterschwefelsäure (10 T. konzentrierte Schwefelsäure und 11 T. rauchende Salpetersäure) zugesetzt. Bei Gegenwart von Gärungssessigsäure tritt zwischen den zwei Schichten und auf der Oberfläche eine rötliche Färbung auf. Beim Mischen der Flüssigkeiten nimmt das Chloroform allmählich eine ziegelrötliche Färbung an, die um so intensiver ist, je stärker die Essigsäure ist. Chemisch reine Essigsäure bzw. Destillationsessigsäure (Essigessenz usw.) bleibt bei dieser Probe ungefärbt.

b) Eine andere Methode von Rothenbach besteht darin, daß

<sup>1)</sup> Schmidt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1610.

man zu 1 cem Essig 0,1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung und 0,2 cem konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, vorsichtig umschüttelt und 5–10 Minuten lang abkühlt. Konzentrierte Essenz wird dabei rot, verdünnte Essigsäure gelb, Gärungsessig dunkelrot gefärbt und die Lösung wird bald trübe und undurchsichtig; auf der Oberfläche erscheint eine grünliche Schicht. Mischungen ergeben gelblichrote Zwischenfarben.

c) Kraszewski und Schmidt vervollständigten diese Methode, indem sie den Essig zuerst alkalisch machen und mit Amylalkohol ausschütteln, letzteren verdampfen, den Rest mit Wasser verdünnen, mit Schwefelsäure ansäuern und Jodjodkaliumlösung zusetzen. Nach dem Abkühlen treten die unter b) erwähnten Reaktionen ein (Gärungsessig) oder nicht ein (Essigessenzessig), oder sie treten schwach ein (Mischung). Wenn die untersuchte Essigsäure weder Niederschlag noch Trübung gibt, so kann dennoch ein geringer Teil Gärungsessigsäure zugegen sein. Zum Nachweis desselben werden 100 cem bis auf einen kleinen Rückstand abdestilliert und der letztere mit Jod geprüft. Schmidt erhält nach dieser Methode bei einem Mischessig (1 T. Gärungsessig und 2 T. Essenzessig) noch einen bedeutenden Niederschlag, während nach Methode a) nur minimale Trübung erzeugt wird; bei einem Mischessig von 1 T. Gärungs- und 6 T. Essenzessig erhält er noch eine bedeutende Trübung, nach der Rothenbachschen Prüfung keine Reaktion. — Bei einiger Übung läßt sich demnach in einem Gemische annähernd die Menge der beiden Produkte bestimmen. Die Reaktion verdankt ihr Entstehen gewissen Bakterienprodukten.

#### *Bestimmung der Essigsäure in Acetaten.*

Qualitativ kann gebundene Essigsäure durch Erhitzen des Salzes mit Schwefelsäure an dem Geruch der entweichenden Dämpfe erkannt werden.

Quantitativ. a) Wasserlösliche, ungefärbte Acetate können beispielsweise nach der Hilgerschen Methode (s. S. 97) bestimmt werden. Genau neutralisierte Lösung eines Acetates wird in der Siedehitze mit Normalschwefelsäure und Methylviolett als Indicator bis zum Farbumschlag titriert. Hierzu eignen sich am besten Alkalisalze der Essigsäure; die Methode ist also keine universelle. Bei essigsäuren Salzen, welche mit Schwefelsäure

sauer reagierende Salze liefern, z. B. Tonerde, versagt die Methode, weil die Reaktionsprodukte auf den Indicator einwirken.

1 ccm n. Schwefelsäure = 0,06 g Essigsäure.

b) Verdrängungsmethode. Ullrich<sup>1)</sup> bestimmt die Essigsäure in essigsaurem Natrium mit gutem Erfolge, indem er 5 g desselben mit 50 ccm n. Schwefelsäure übergießt und die Essigsäure auf dem Wasserbade verjagt, was nach 2–3maliger Aufnahme des Rückstandes mit destilliertem Wasser erreicht ist. Sodann wird mit Wasser aufgenommen und das gebildete Bisulfat mit n. Lauge (Methylorange) titriert.

1 ccm der verbrauchten n. Schwefelsäure = 0,06 g Essigsäure  
= 0,082 g essigsaures Natron ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).

Die Abwesenheit anderer flüchtiger Säuren (Salzsäure, Kohlensäure usw.) muß festgestellt sein; anderenfalls sind sie in Abrechnung zu bringen.

c) Die zuverlässigste universelle Methode ist die Destillationsmethode. Sie beruht auf der Flüchtigkeit der Essigsäure, die durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure usw., aus ihren Salzen frei gemacht wird. Nach Fresenius wird beispielsweise wie folgt verfahren. Ca. 5 g des zu prüfenden Salzes (z. B. Calciumacetat) werden mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Phosphorsäure (frei von flüchtigen Säuren) vom sp. G. 1,2 aus einer tubulierten Retorte mit sich anschließendem Liebig'schen Kühler bis fast zur Trockne destilliert. Nach Erkalten des Retorteninhaltes werden nochmals 50 ccm Wasser hineingegeben und nochmals bis fast zur Trockne abdestilliert. Dieselbe Operation wird dann noch ein drittes Mal ausgeführt. Das Destillat wird in einem 250 ccm-Kolben aufgefangen, nach Schluß der dritten Destillation auf 250 ccm ergänzt und 50 ccm der Lösung mit n. Lauge (Phenolphthalein) titriert.

1 ccm n. Natronlauge = 0,06 g Essigsäure = 0,079 g Calciumacetat.

Nach dieser Methode werden auch etwaig vorhandene andere, flüchtige, organische Säuren, wie Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, mitbestimmt.

Anwendung der Essigsäure. Die Essigsäure findet in der Färberei und Druckerei ausgedehnte Anwendung als Fixierungs-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1905, 1207.

und Egalisierungsmittel beim Färben von Wolle, Baumwolle, Seide usf. Sie wird ferner benutzt zum Avivieren der Seidefärbungen; zur Herstellung von essigsaurer Tonerde, — Eisen und anderen essigsauren Salzen; als Zusatz zur Druckfarbe im Woll-, Seiden- und Kattundruck, wo sie dem Ausfallen der in der Druckmasse gebildeten Tanninlacke oder sonstigen Farblacke entgegenwirkt; sie dient ferner in der Baumwollfärberei zum Ansäuern von Nachbehandlungsbädern, namentlich um die alkalische Wirkung von Soda und kohlensaurem Kalk bei der Nachbehandlung mit Metallsalzen und beim Färben mit basischen Farben aufzuheben. Ferner wird sie gebraucht, um mercerisierte Baumwolle „krachend“ zu machen; zum Lösen von Farbstoffen; zum Korrigieren des Wassers (s. Korrektur des Wassers) usw. Ein Gehalt an freien Mineralsäuren ist besonders dort schädlich, wo Baumwolle in der Schlußoperation mit Essigsäure behandelt wird, z. B. beim Schönen der Baumwollfärbungen, beim Krachendmachen mercerisierter Baumwolle. Die Ware wird dabei oft erst nach längerem Lagern angegriffen. Die rohen Produkte (Holzessigsäure, Holzessig, Holzsäure) werden ihrer Farbe und ihres Emphyreumagehaltes wegen hauptsächlich in der Schwarzfärberei angewandt. Die ausgedehnteste Anwendung finden diese Produkte zu der Herstellung von holzessigsaurer Eisenbeize. — In den letzten Jahren ist der Essigsäure in der Ameisensäure ein nicht zu unterschätzender Konkurrent entstanden.

### Ameisensäure.

$\text{HCOOH} = 46,02$ ; mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei  $100^\circ$  siedet, unter  $0^\circ$  erstarrt, bei  $8,5^\circ$  schmilzt und das sp. G. 1,225 (–1,227) hat. — Beim Erwärmen mit Silbernitrat wird metallisches Silber, mit Quecksilberchlorid — Quecksilberchlorür ausgeschieden; beim Erwärmen der Ameisensäure mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht zunächst eine farblose Lösung, die bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure metallisches Quecksilber abscheidet. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert.

Die Säure kommt in allen verlangten Konzentrationen bis

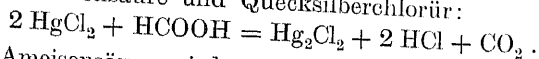
annähernd 100% in den Handel; meist als 85proz. Ware von vorzüglicher Reinheit. Die nach dem Patent<sup>1)</sup> der Nitritfabrik Aktiengesellschaft (in Köpenick bei Berlin) hergestellte Säure ist nahezu chemisch rein; der ursprüngliche Salzsäuregehalt ist mit Vervollkommnung der Fabrikation auf Spuren zurückgegangen. Außer diesem Fabrikat werden im Handel zuweilen auch Fabrikate geringeren Grades angetroffen, die bis zu 2% Salzsäure enthalten. Die reine Ware des Handels, nach erwähntem Patent hergestellt, enthält nur geringe Mengen Glaubersalz und eventuell Spuren Arsen und Salzsäure. Die gewöhnliche Handelsware von 85% zeigt bei 15° das sp. G. 1,202. Kontraktionen wie bei Essigsäure finden nicht statt (s. Tabelle).

Gehaltsbestimmung. a) Volumetrische Methode. 20 g Ameisensäure werden zu 500 cem gelöst und 50 cem der Lösung mit n. Natronlauge (Phenolphthalein) titriert (= Gesamtsäure).

1 cem n. Lauge = 0,046 g Ameisensäure.

b) Volumetrisch - aräometrische Methode. Neben der Titration der freien Säure wird zweckmäßig zugleich auch das sp. G. bestimmt. Weicht dieses bei dem gegebenen Gehalt wesentlich von dem normalen sp. G. ab, so ist auf Verunreinigungen oder Verfälschungen, besonders auf Abdampfückstand und fremde Säuren zu prüfen. Das Verhältnis des Ameisensäuregehaltes zum sp. G., reine Ameisensäure vorausgesetzt, erfolgt aus untenstehender Tabelle.

c) Quecksilbermethode. Diese Methode beruht auf der quantitativen Umsetzung der Ameisensäure mit Quecksilberchlorid zu Kohlensäure und Quecksilberchlorür:



Die Ameisensäure wird neutralisiert und mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung auf dem Wasserbade erwärmt. Das entstandene unlösliche Quecksilberchlorür wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

1 g  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  = 0,098 g Ameisensäure.

d) Chamäleonmethode nach Lieben<sup>2)</sup>. Die Ameisensäure wird in sodaalkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur

<sup>1)</sup> D. R. P. 169 730 von Dr. Hamel.

<sup>2)</sup> Treadwell, II. S. 481.

mit  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung titriert, bis nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende Lösung rötlich erscheint.

$2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{HCOOK} = 2 \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2$ .  
1 cem  $\frac{1}{5}$ -n. Kaliumpermanganatlösung = 0,00276 g Ameisensäure.

Verunreinigungen. Mineralsäuren. Freie und gebundene Mineralsäuren werden wie bei Essigsäure nachgewiesen und bestimmt. Besonders ist auf Salzsäure zu fahnden. Gesamtsäure weniger Mineralsäure entspricht dem Ameisensäuregehalt (+ Essigsäure). Starke Ameisensäure reagiert auf Tropäolin.

Abdampfrückstand. 20 cem Ameisensäure werden auf dem Wasserdampfe verdampft und gewogen. Eine gute Ware enthält nur Spuren Rückstand.

Anorganische Stoffe. Im Rückstand können Alkalisalze (Sulfat) sowie Blei-, Kupfer- und Eisenverbindungen gefunden werden. Ameisensäure (1 : 20) soll nach dem Übersättigen mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Oxalsäure ist nach dem Übersättigen mit Ammoniak mittels Chlorcalciumlösung nachweisbar.

Acrolein, Allylalkohol, brenzliche Stoffe werden an dem Geruche nach Übersättigen mit Natronlauge erkannt.

#### *Ameisensäure - Essigsäure - Mischung.*

Am häufigsten dürfte der Fall vorkommen, festzustellen, ob Ameisensäure nicht mit Essigsäure oder umgekehrt verfälscht oder gemischt ist. (So soll demnächst ein Gemisch von Essig- und Ameisensäure unter dem Namen „Acetargol“ in den Handel kommen, der bestimmt ist, Essigsäure zu ersetzen.)

a) Schon aus dem sp. G. bei gegebenem Säuregehalt kann eine starke Verfälschung nachgewiesen werden. Zur genaueren Orientierung verfährt man nach folgenden Methoden.

b) Erwärmt man 1 cem Ameisensäure mit 20 cem Wasser und 6 g gelbem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln so lange auf dem Wasserbade, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und filtriert, so ist das Filtrat bei reiner Ameisensäure neutral, bei Gegenwart von Essigsäure sauer. Über die quantitative Bestimmung der Essigsäure nach dieser Methode liegen noch keine Mitteilungen vor.

c) Die Ameisensäure wird 10 Minuten lang mit einem Gemisch von 12 g Kaliumbichromat<sup>1)</sup>, 30 g konzentrierter Schwefel-

<sup>1)</sup> Maenair, Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 298. — Lunge-Schüle III. S. 567.



säure und 100 ccm Wasser mit aufgesetztem Kühler gekocht, wobei die Ameisensäure zerstört, die Essigsäure (und Buttersäure) unverändert bleibt. Die Essigsäure kann abdestilliert und im Destillat titriert werden. Die Differenz zwischen dem Gesamtsäurebefund und dem Essigsäurebefund entspricht dem Ameisensäuregehalt. Die Methode dürfte ungenaue Resultate ergeben, weil trotz Kühler Essigsäure verloren gehen könnte.

d) Verdrängungsmethode<sup>1)</sup>. Vorzügliche Resultate ergibt folgende, vom Verfasser nachgeprüfte, Methode. Sie beruht darauf, daß die Ameisensäure die Essigsäure aus ihren Salzen freimacht, verdrängt und durch Eindampfen entfernt wird. Aus dem resultierenden Gewicht des ameisen-sauren Natriums läßt sich der Essigsäuregehalt berechnen. — Eine bestimmte Menge des Säuregemisches wird mit n. Natronlauge neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, bei 125° getrocknet und gewogen. Darauf wird die Essigsäure mit überschüssiger, reiner Ameisensäure freigemacht und durch Eindampfen (eventuell wiederholtes Aufnehmen mit Wasser) verjagt. Der Rückstand wird gewogen und aus der Gewichts-differenz der Essigsäuregehalt berechnet.

Beispiel: 2,050 g kryst. essigsaures Natrium puriss. Merck ergaben nach dem Trocknen bei 120–130°: 1,2360 g wasser-freies Natriumacetat. Mit reiner Ameisensäure eingedampft und bei 120–130° getrocknet, wurde erhalten: 1,0240 g ameisen-saures Natrium. Verlust = 0,2120 g = 17,15%. Molekular-gewicht des wasserfreien Natriumacetates = 82,08, des Natrium-formiates = 68,07. Der theoretische Verlust wäre demnach 17,07%; gefunden: 17,15%. — Koeffizient = 5,858 ( $5,858 \times 17,07 = 100$ ). Der Gewichtsverlust, in Prozenten ausgedrückt, mit 5,858 multipliziert ergibt den Gehalt an Acetat oder je 1% Gewichtsverlust = 5,858% Acetat.

#### *Bestimmung der Ameisensäure in Formiaten.*

Die Ameisensäure in Formiaten kann bestimmt werden nach:

- a) der Destillationsmethode, wie Essigsäure (s. d.),
- b) der Ullrichschen Methode für Essigsäure (s. d.),
- c) der Liebenschen Chamäleonmethode (s. Ameisensäure),
- d) der Verdrängungsmethode.

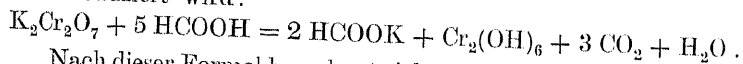
<sup>1)</sup> Privatmitteilung des Herrn Dr. Hamel von der Nitritfabrik Köpenick.

Die Methode a) kann für sämtliche Formiate angewandt werden, die Methoden b) und c) sind hauptsächlich für Alkalisalze und die Methode d) für Mischungen von Alkaliformiaten mit Alkaliacetaten geeignet.

**Anwendung der Ameisensäure.** Die Ameisensäure wird in großen Quantitäten als Zusatz zum Färben gebraucht, sie hat vor der Schwefelsäure den Vorzug der Gefahrlosigkeit gegenüber der Faser und der besseren Egalisierung, vor der Essigsäure den Vorzug der besseren Ausnützung der Farbbäder und echten Fixierung der Farbstoffe. Die Ameisensäure ist für alle Gespinnstfasern anwendbar. Des weiteren wird sie angewandt, um mercerisierte Baumwolle krachend zu machen, wobei sie intensiver wirkt als Essigsäure, völlig unschuldig der Faser gegenüber ist und sich billiger als Citronensäure und Weinsäure stellt. Sie dient ferner zum Avivieren der Seide; als Ansäuerungsmittel in der Kattundruckerei (wo sie teilweise etwas klarere und lebhaftere Töne erzeugt als Essigsäure), zum Lösen von Farbstoffen, als Antiseptikum für Appreturmassen (5 : 1000) und zur Erzeugung von Formiaten. — Die wichtigste Rolle in der Färberei spielt die Ameisensäure aber heute schon als Reduktionsmittel beim Beizen der Wolle mit Bichromat. Sie vermag das sämtliche verfügbare Chrom des Bichromates auf die Wolle zu treiben, es genügen deshalb für die stärksten, praktisch in Betracht kommenden Beizungen  $1\frac{1}{2}$  bis höchstens 2% Bichromat, entsprechend 4% Bichromat mit Weinstein als Hilfsbeize. Auf  $1\frac{1}{2}$ % Bichromat kommen nur  $1\frac{1}{2}$ % Ameisensäure (85 proz.), die Kochdauer wird auf  $1\frac{1}{2}$  Stunden bemessen, wonach alles Chrom fixiert ist. Nach Kapffs Versuchen<sup>1)</sup> ist die Ameisensäurebeize der Weinsteinbeize weit überlegen und der (bezüglich Reduktion als besten anerkannten) Milchsäure-Schwefelsäurebeizung ebenbürtig. Nur reduziert letztere zu rasch und lagert das Chromoxyd leichter ungleichmäßig auf der Wolle ab, während die Ameisensäure langsam reduziert und egal niederschlägt. Das Ausziehen der Farbbäder, die Walk- und Reibeinheit von Färbungen auf Ameisensäurebeize ist eine sehr gute, was bei der Weinsteinbeize nicht immer der Fall ist. — Ein Zusatz von Schwefelsäure zu der Beizung mit Ameisensäure ist unnötig, eher verschlechternd.

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1904, 357.

Kapff erklärt den Vorgang so, daß die Ameisensäure die gesamte Chromsäure frei macht, welche dann von der übrigen Ameisensäure reduziert wird:

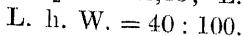
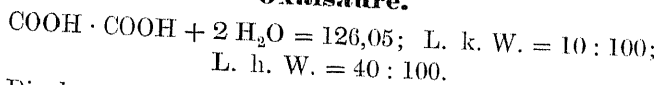


Nach dieser Formel berechnet sich auf 1 $\frac{1}{2}$ % Kaliumbichromat (100proz.) 1,375 % Ameisensäure (85proz.), während empirisch 1 $\frac{1}{2}$ % Ameisensäure das beste Resultat ergeben. — Natrium- und Kaliumformiat ergeben keine grün gebeizte Wolle, ebenso wirkt ein dem Lactolin entsprechendes „Kaliumbiformiat“ nur insoweit, als es ungebundene Ameisensäure enthält.

Spezifische Gewichte von Ameisensäure  
verschiedener Konzentration bei 15 $^{\circ}$ .<sup>1)</sup>

Volum. Gew.	Gew. Proz. Säure	Volum. Gew.	Gew. Proz. Säure
1,0025	1	1,1050	40
1,0050	2	1,1150	45
1,0075	3	1,1240	50
1,0100	4	1,1380	55
1,0125	5	1,1470	60
1,0150	6	1,1570	65
1,0175	7	1,1700	70
1,0200	8	1,1820	75
1,0225	9	1,1900	80
1,0250	10	1,2020	85
1,0390	15	1,2130	90
1,0530	20	1,2170	92
1,0665	25	1,2190	94
1,0800	30	1,2230	97
1,0925	35	1,2270	100

### Oxalsäure.



Die krystallisierte Oxalsäure (auch Zuckersäure, Kleesäure genannt) kommt meist sehr rein in den Handel.

Gehaltsbestimmung. a) Acidimetrisch (Gesamt-säure). 20–25 g Oxalsäure werden zu 500 ccm gelöst und 25

<sup>1)</sup> Von Herrn Dr. Hamel (Nitritfabrik Aktiengesellschaft-Köpenick) zur Verfügung gestellt. Die Daten sind analytisch bestätigt und weichen von der Tabelle von Richardson und Allaire etwas ab.

bis 50 cem der Lösung mit n. Natronlauge (Phenolphthalein) titriert.

1 cem n. Lauge = 0,063 g Oxalsäure kryst. (Gesamtsäure).

b) Oxydimetrisch (Gesamtoxalsäure + Oxalat). Von obiger Lösung werden 20–25 cem mit 20 cem Schwefelsäure (1 : 3) versetzt, auf ca. 70° auf dem Wasserbade erwärmt und mit  $\frac{1}{2}$ -n. Chamäleonlösung titriert.

1 cem  $\frac{1}{2}$ -n. Chamäleonlösung = 0,0315 g Oxalsäure kryst. Etwaig vorhandene Oxalate werden hierbei mitbestimmt und müssen, wenn vorhanden, in Abzug gebracht werden.

Enthält die Oxalsäure freie Schwefelsäure und ist aschefrei, so entspricht die Differenz der beiden Bestimmungen (a–b) der vorhandenen Schwefelsäure. Ist sie dagegen schwefelsäurefrei aber oxalathaltig, so entspricht die Differenz beider Bestimmungen (b–a) der gebundenen Oxalsäure, a = der freien Oxalsäure.

Verunreinigungen. Als Hauptverunreinigungen kommen vor: Schwefelsäure, Alkalisalze, Kalksalze.

Die Schwefelsäure wird nach den unter Schwefelsäure besprochenen Methoden bestimmt. Die Frage, ob die Schwefelsäure frei oder gebunden ist, entscheidet sich u. a. nach dem Aschegehalt.

Alkalisalze können in der Asche aufgefunden und näher bestimmt werden.

Kalksalze werden ebenfalls in der Asche gefunden. Außerdem können sie direkt nachgewiesen werden. Nur ganz geringe Mengen Kalksalze sind in oxalsaurer Lösung löslich; sie werden beim Übersättigen der Oxalsäure mit Ammoniak vollständig gefällt und können so quantitativ bestimmt werden.

Als sonstige Verunreinigungen werden mitunter geringe Mengen Kupfer, Blei, Eisen, Chloride, Salpetersäure gefunden.

#### *Bestimmung der Oxalsäure in Oxalaten.*

Diese geschieht am sichersten nach der oxydimetrischen Methode nach Übersättigung mit Schwefelsäure, durch Titration mit Chamäleonlösung bei etwa 70°. Sie kann aber auch auf gewichtsanalytischem Wege durch Fällung mit Calciumchlorid erfolgen. Die neutrale Alkalioxalatlösung wird mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit kochender Chlor-

calciumlösung gefällt. Nach 12 Stunden wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, das Calciumoxalat im Platintiegel naß verbrannt, das Calciumoxyd gewogen und die Oxalsäure berechnet. 56 T.  $\text{CaO} = 63$  T. kryst. Oxalsäure = 45 T. wasserfr. Oxalsäure.

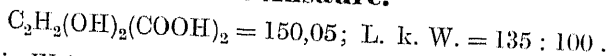
Liegen statt oder neben Alkalioxalaten Oxalate schwerer Metalle vor, so wird es sich stets empfehlen, die Metalle zunächst zu entfernen und die Oxalsäure dann erst zu fällen.

Anwendung der Oxalsäure. Ziemlich beschränkt. Sie findet nur noch wenig Anwendung als Zusatz zu Chromatbeizen, in vereinzelt Fällen als Zusatz zu Wollfärbeflotten. Ferner dient sie zur Herstellung der Eisenbeize auf Wolle, zum Abziehen der Farbe von Kunstwolle, zur Zerstörung des Indigos; seltener als Lösungsmittel für Farben, als Bleichmittel für Jute, als Fleckmittel zum Entfernen von Rost- und Eisenflecken. Die Wolldruckerei bevorzugt sie für einzelne Zwecke. Weiter findet sie Verwendung beim Einbadfärben von Blauholz mit Anilinfarben; im Zeugdruck zur Entfernung von Eisen, Tonerde und Berlinerblau; als Zusatz zum Direktschwarz (noir réduit); zur Darstellung von Oxalaten.

Spezifische Gewichte der Oxalsäurelösungen  
bei 15° C (Franz).

Spezifisches Gewicht bei 15°	Gehalt an $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Spezifisches Gewicht bei 15°	Gehalt an $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
1,0032	1 %	1,0226	8 %
1,0064	2 %	1,0248	9 %
1,0096	3 %	1,0271	10 %
1,0128	4 %	1,0289	11 %
1,0160	5 %	1,0309	12 %
1,0182	6 %	1,0320	12,6 %
1,0204	7 %		

### Weinsäure.



Die Weinsäure (Rechtsweinsäure) kommt in Krystallen oder gemahlen in den Handel. Sie ist meist recht rein, die gemahlene eher verunreinigt als die Krystalle. Als Verunreinigungen kommen vor: Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Spuren von Metallen (Blei, Eisen, Kalk).

Gehaltsbestimmung. a) Volumetrisch. In den allermeisten Fällen genügt eine acidimetrische Titration. 25 g Säure werden zu 500 cem gelöst und 25–50 cem der Lösung mit Normal-lauge (Phenolphthalein) titriert (= Gesamtsäure).

1 cem n. Lauge = 0,075 g Weinsäure.

Starkgefärbte Ware kann durch Tüpfelung (Lackmuspapier) bestimmt werden.

b) Gewichtsanalytisch nach Scheurer-Kestner<sup>1)</sup>. Diese weit umständlichere Methode kommt besonders da in Betracht, wo stark verunreinigte Ware oder Salze vorliegen. Die Säure wird mit Natronlauge neutralisiert und mit Chlorcalciumlösung als weinsaurer Kalk gefällt. Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen, getrocknet und calciniert. Der so erhaltene kohlensaure Kalk kann volumetrisch bestimmt werden. Man kann auch durch Erhitzen vor dem Gebläse den kohlensauren Kalk in Calciumoxyd überführen, dieses direkt wägen und daraus den Weinsäuregehalt berechnen.

1 g CaO = 2,6723 g Weinsäure.

Verunreinigungen. Gute Weinsäure soll klarlöslich sein, der Glührückstand betrage nur geringe Spuren. Schwefelsäure wird mit Chlorbarium, Oxalsäure mit Gipswasser, Kalk mit oxalsaurem Ammon in bekannter Weise nachgewiesen. Geruch nach verbranntem Zucker und blätterige, flache Krystalle weisen darauf hin, daß die Säure aus überhitzten und verunreinigten Laugen gewonnen ist. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung von 3 g darf mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser keine Färbung oder Fällung geben.

#### *Bestimmung der Weinsäure in Tartraten.*

a) In wasserlöslichen, sauren Alkalitartraten, die hinreichend rein sind, kann das Bitartrat durch direkte Titration mit n. Lauge (Phenolphthalein) bestimmt werden.

1 cem n. Lauge = 0,188 g Weinstein.

b) Einer allgemeineren Anwendung fähig ist die oben besprochene Scheurer-Kestnersche Kalkmethode. Schwermetalle, wie beim Breehweinstein, werden zunächst entfernt (z. B. durch

<sup>1)</sup> Comptes rendus 86, 1024.

Schwefelwasserstoff), die Weinsäure nach Neutralisierung des Filtrates als Calciumsalz gefällt und, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

c) Fresenius<sup>1)</sup> bestimmt die Weinsäure als Weinstein und titriert diesen mit n. Lauge. Diese Methode ist besonders für Rohweinstein geeignet. Man kocht z. B. 10 g Weinstein mit 7 g Kaliumcarbonat und 150 ccm Wasser 20–30 Minuten lang, füllt auf 200 ccm auf, filtriert 100 ccm ab, dampft auf 25 ccm ein, setzt 5 ccm Essigsäure zu, rührt um und erwärmt 15 Minuten lang zugedeckt auf dem Wasserbade. Nun fügt man 100 ccm absoluten Alkohol zu, rührt kräftig um und läßt wieder 15 Minuten stehen. Der ausgeschiedene reine Weinstein wird abgesaugt, mit 96proz. Alkohol gewaschen und mit n. Lauge titriert (wie unter a).

Anwendung der Weinsäure. Zum Griffigmachen mercerisierter Baumwolle, zum Avivieren der Seide. Im Seide-, Woll- und Kattundruck als fixierender Zusatz zur Druckfarbe bei empfindlichen Nuancen. Die Weinsäure hat hier noch den Vorzug, daß sie infolge des Dextrinierens der Stärke das nachfolgende Entappretieren sehr erleichtert. Sie dient ferner als Reserve unter Nitrosaminrot usw. Als Chromsäure reduzierendes Mittel beim Beizen der Wolle wird sie infolge ihres hohen Preises (und zurückgedrängt durch andere bessere Mittel, Ameisensäure, Milchsäure) in geringerem Maße verwendet als früher.

Spez. Gew. von Weinsäurelösungen bei 15° C (Gerlach).

Spez. Gew.	% Säure	Spez. Gew.	% Säure	Spez. Gew.	% Säure
1,0045	1	1,0969	20	1,2078	40
1,0090	2	1,1072	22	1,2198	42
1,0179	4	1,1175	24	1,2317	44
1,0273	6	1,1282	26	1,2441	46
1,0371	8	1,1393	28	1,2568	48
1,0469	10	1,1505	30	1,2696	50
1,0565	12	1,1615	32	1,2828	52
1,0661	14	1,1726	34	1,2961	54
1,0761	16	1,1840	36	1,3093	56
1,0865	18	1,1959	38	1,3220	57,9
					(gesättigt)

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 270.

**Milchsäure.**

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} = 90,05$ ; in Wasser zerfließlich.

Die Milchsäure (Gärungsmilchsäure) kommt als gelblich gefärbte, sirupdicke Flüssigkeit meist mit einem Gehalt von 50% und 80% Milchsäure<sup>1)</sup> in den Handel. Die chemisch reine Milchsäure bildet bei 18° schmelzende, hyroskopische Krystalle. Als bester Identitätsnachweis gilt die Krystallbildung ihrer Zink- und Calciumsalze. Meist benutzt man die einfachere Probe: Erwärmt man 3 cem Milchsäure mit 10 cem Chamäleonlösung (1 : 1000), so entwickelt sich ein charakteristischer Geruch nach Aldehyd.

Gehaltsbestimmung. a) Volumetrisch. Die technische Milchsäure enthält meist neben freier Milchsäure auch etwas Milchsäureanhydrid, das als wirksamer Bestandteil mitgemessen werden muß. Durch direkte Titration wird der Gehalt an freier Milchsäure, durch Kochen mit überschüssiger Lauge und Rücktitration des Alkaliüberschusses — das Milchsäureanhydrid bestimmt. 25 g Milchsäure werden zu 500 cem gelöst und 50 cem der Lösung mit n. Lauge (Phenolphthalein) titriert (= freie Gesamtsäure); alsdann werden weitere 5 cem n. Lauge zugesetzt, aufgeköcht und der Rest des Alkalis mit n. Schwefelsäure zurücktitriert (= freie Gesamtsäure + Milchsäureanhydrid).

1 cem n. Lauge = 0,09 g Milchsäure.

Die Differenz beider Titrationen entspricht dem Gehalt der Milchsäure an Milchsäureanhydrid, der mitunter recht beträchtlich ist.

C. H. Boehringer Sohn<sup>2)</sup> verdünnt 10 cem der 50 proz. Milchsäure, deren sp. G. man zuvor mit dem Aräometer genau bestimmt hat, zu 100 cem und titriert 10 cem mit n. Natronlauge bis zur eben bleibenden Rotfärbung (Phenolphthalein), gibt dann einen Überschuß von 0,6 cem n. Natronlauge zu, kocht auf und titriert mit n. Schwefelsäure zurück. Es gibt alsdann die Anzahl der nach Abzug der cem n. Säure verbleibenden cem n. Lauge, multipliziert mit 9 und dividiert durch das sp. G. der betreffenden Säure die

<sup>1)</sup> Für Gerbereizwecke wird noch eine Milchsäure von 50 Volumenprozenten = 43,5% Gewichtsprozenten gehandelt.

<sup>2)</sup> C. H. Boehringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. Rh., Färber-Ztg. 1906, 153 und Spezialzirkular.



Gesamtmilchsäure in Gewichtsprozenten an. Beispiel: verbrauchte ccm n. Lauge bis zur Rotfärbung = 6,14; Überschuß = 0,6 ccm n. Lauge; verbrauchte ccm n. Säure 0,4 ccm.  $6,34 \times 9 = 57,06$ ;  $57,06 : 1,138$  (sp. G.) = 50,14% Gesamtsäure + Milchsäureanhydrid.

b) Methode Ulzer-Seidel<sup>1)</sup>. Bei stark verunreinigten Produkten (Salzen usw.) wird 1 g der Probe in 100 ccm Wasser gelöst, hierzu wird eine wässrige Lösung von 3 g Ätzkali und dann so viel einer 5proz. Chamäleonlösung zugesetzt, bis die grüne Färbung sich in eine nicht mehr verschwindende, blauschwarze (violette) Färbung verwandelt hat. Dann wird zum Kochen erhitzt, wobei die blauschwarze Färbung bleiben muß und Mangansuperoxyd ausfällt. Nach dem Abkühlen wird so viel Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, bis die über dem braunen Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos ist; nun wird nochmals aufgekocht, filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen. Im Filtrat<sup>2)</sup> titriert man die entstandene Oxalsäure nach dem Ansäuern mit etwas Schwefelsäure mittels  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung bei 70°.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung = 0,0045 g Milchsäure.

Verunreinigungen. Fremde Säuren. Es kommen in Betracht: Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure (Ameisensäure?). — Die Gesamtschwefelsäure (freie Säure und Sulfat) wird vermittle Chlorbarium nachgewiesen und bestimmt. Freie Schwefelsäure bestimmt Eberhard folgendermaßen: 1 T. Milchsäure wird mit 5 T. 96proz. Alkohol durchgeschüttelt, 15 Minuten stehen gelassen, filtriert und 5—10 ccm des klaren Filtrates nach Zusatz von etwas Salzsäure mit 10proz. Chlorcalciumlösung versetzt und gekocht. Wenn auf diese Weise nicht sofort oder nach kurzer Zeit eine Trübung entsteht, so ist die Milchsäure technisch frei von freier Schwefelsäure. Geringere Mengen werden in bekannter Weise mit Chlorbarium nachgewiesen oder bestimmt. — Gesamtchlor (freie Salzsäure und Chlorid) wird in bekannter Weise vermittle Silbernitrat nachgewiesen und bestimmt. Zum Nachweis der freien Salzsäure bedient man sich am einfachsten

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1897, 204.

<sup>2)</sup> Oder man fällt die Oxalsäure nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Calciumoxalat usw.

der Destillationsmethode. Milchsäure ist unter gewöhnlichem atmosphärischen Druck nicht unzersetzt flüchtig (unter 12 mm Druck bei 119–120°). Die wässrige Milchsäure wird über freier Flamme oder mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird auf Salzsäure geprüft und titriert. Auch andere flüchtige Säuren, wie Essigsäure und Ameisensäure, werden gegebenenfalls im Destillate gefunden. — Man kann freie Salzsäure auch nach der Differenzmethode bestimmen: 1. Gesamtchlor der Milchsäure, 2. Chlorgehalt der Milchsäureasche; 1.–2. entspricht dem Gehalt an freier Salzsäure. — Weinsäure und Oxalsäure werden durch Mischung von 5 ccm Milchsäure mit 100 ccm Kalkwasser als Kalksalze in der Kälte, Citronensäure — beim Erwärmen gefällt.

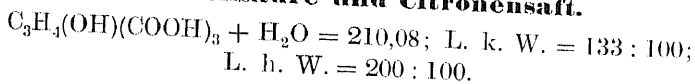
Andere Verunreinigungen. Eisen, Kupfer, Blei und Zink werden in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoffwasser, mit Ferrocyankalium oder in der Asche nachgewiesen. Calcium wird durch Ammoniumoxalat nach Übersättigen mit Ammoniak gefällt. Zucker: 5 ccm Milchsäure werden vorsichtig über 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure geschichtet, wobei eine Temperatursteigerung über 15° zu vermeiden ist, da anderenfalls auch reine Milchsäure Bräunung verursacht. Wenn innerhalb 15 Minuten keine Bräunung stattfindet, so ist Zucker nicht vorhanden. Bei der Prüfung mit Fehlingscher Lösung muß eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul vernachlässigt werden, die auf Kosten der Milchsäure erfolgen kann. Glycerin: Man erwärmt 5 ccm Milchsäure mit einem Überschuß von Zinkcarbonat und trocknet die Mischung bei 100°. Die Masse wird mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen und der Alkohol verdampft. Ein süß schmeckender Rückstand deutet auf die Anwesenheit von Glycerin. — Reine Milchsäure ist in Äther klar löslich; darauf beruht der Nachweis mancher Beimengungen wie Mannit, Milchzucker, Rohrzucker, Glycerin. 1 ccm Milchsäure wird in 2 ccm Äther getropft; reine Milchsäure gibt weder vorübergehende, noch bleibende Trübung. — Fleischmilchsäure verursacht durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zu 10proz. Milchsäure eine Trübung, desgleichen Äpfelsäure und Glykolsäure durch Zusatz von Bleiessig zu 10proz. Milchsäure.

Bestimmung der Milchsäure in Lactaten. Dieselbe wird in den meisten Fällen nach der oben beschriebenen Methode

von Ulzer und Seidel ausgeführt. Es kommt ferner die technische Methode, wie sie unter Hilfsbeizen beschrieben ist (s. Kaliumbichromat), in Frage.

Anwendung der Milchsäure. Beim Chromsud der Wolle. Die Milchsäure tritt hier mit Weinstein, Ameisensäure, Lignorosin, Vegetalin u. a. in Konkurrenz. Neben der freien Milchsäure wird auch das Lactolin (s. d.) für dieselben Zwecke verwendet. Nach Kapff ist die Milchsäure-Schwefelsäurebeizung bezüglich der Reduktion der Chromsäure neben der Ameisensäure die vollkommenste; er erhält bei einem Verhältnis von 1,5% Chromkali zu 3% Lactolin und 1% Schwefelsäure das beste Resultat und findet das Gesamtchrom als Chromoxyd auf der Faser wieder; bei Anwendung von Lactolin ohne Schwefelsäure werden hingegen nur 80% des Gesamtchroms fixiert. Für andere Zwecke der Färberei wird die freie Milchsäure wenig benutzt, z. B. beim Diphenylschwarzdruck zum Lösen der Base, zum Avivieren der Seide. Außer den Alkalisalzen werden noch das Antimonin und das milchsaure Zinnoxid von C. H. Boehringer Sohn in den Handel gebracht.

### **Citronensäure und Citronensaft.**



Die krystallisierte Säure ist selten verunreinigt. Als Verunreinigungen kommen in Frage: Calciumcitrat (Übersättigen mit Ammoniak und Fällen mit Ammonoxalat), Blei, Kupfer, Eisen (Schwefelwasserstoff auf nahezu neutralisierte Säurelösung), Schwefelsäure, Zucker, Weinsäure, Oxalsäure, Glührückstand. Löst man 0,1 g Säure in 1 cem Wasser und gibt 40–50 cem Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion zu, so entsteht beim Kochen ein weißer, flockiger Niederschlag, der sich beim Abkühlen innerhalb 3 Stunden wieder löst.

Der Citronensaft kommt als dickflüssige, dunkelbraun gefärbte Lösung in den Handel. Er wird aus dem Saft der Früchte der echten Citrone (*Citrus medica*), der Bergamotte (*Citrus Bergamia*) und einiger anderer Citrusarten (*Citrus Limonum* u. a.) gewonnen. Der frisch gepreßte und durch eine Art Gärung von Eiweißsubstanzen befreite und geklärte Saft enthält im Liter etwa

45–75 g krystallisierte Citronensäure und kommt entweder in dieser Verdünnung oder für Exportzwecke meist in eingedampfter Form auf den Markt: Der italienische Citronensaft meist mit ca. 32% (sp. G. 1,25), der Bergamottesaft mit ca. 25–25½% krystallisierter Citronensäure<sup>1)</sup>. Beide Sorten finden in der Textilindustrie Verwendung; häufiger der 25proz. Bergamottesaft, der ebenfalls unter dem Sammelnamen Citronensaft gehandelt wird.

Gehaltsbestimmung. a) Volumetrisch (= Gesamtsäure). 50 g Citronensaft oder 20 g krystallisierte Citronensäure werden zu 500 ccm gelöst und 50–100 ccm der Lösung mit n. Natronlauge (Phenolphthalein) titriert.

1 ccm n. Lauge = 0,07 g kryst. Citronensäure.

Bei sehr stark gefärbtem Saft ist man mitunter gezwungen, ein geringeres Quantum der Titration zu unterwerfen, um den Farbenumschlag deutlich beobachten zu können. In besonderen Fällen wird man sich auch der Tüpfeltitration mit Lackmuspapier bedienen können. Etwaig andere vorhandene freie Säuren werden von dem so ermittelten Gehalt an Gesamtsäure in Abzug gebracht.

b) Fällungsmethode nach Warington. Diese gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des citronensauren Kalkes und ist da anwendbar, wo keine anderen, mit Calcium schwer lösliche Salze liefernde, Säuren (wie Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure) zugegen sind. Trotz der Mängel der Methode<sup>2)</sup> ist sie bis heute durch keine bessere ersetzt worden. 3 g konzentrierten Saftes (etwa 1 g krystallisierte Säure) werden genau mit verdünnter Kalilauge (1/5-n.) neutralisiert. Die ca. 50 ccm betragende Lösung wird zum Sieden erhitzt, mit überschüssiger Chlorcalciumlösung gefällt, ½ Stunde im schwachen Sieden erhalten, filtriert und

<sup>1)</sup> Die in Italien üblichen Angaben verstehen sich auf Unzen (1 Unze = 28,35 g) in einer Imperial-Gallone (à 4,536 l). Der Citronensaft mit etwa 32 Gew. % ist also ein Saft mit 64 Unzen in 1 Gallone, ein solcher mit ca. 25 Gew. % — ein Saft mit 48 Unzen in 1 Gallone. Die Preisnotierungen in den Handelsberichten beziehen sich auf 1 Pipe (= 108 Gallonen = 490 Liter) auf Basis von 64 Unzen Citronensäure in der Gallone, also auf 196 kg Citronensäure. — Auch in der Citronensäure-Industrie wird vielfach nach Volumen-Prozenten gerechnet.

<sup>2)</sup> v. Spindler, Chem.-Ztg. 1903, 1263.

mit siedendem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden (nach eventueller Neutralisation mit einem Tropfen Ammoniak) auf 10–15 ccm eingedampft, durch ein zweites kleines Filterchen abfiltriert und das Filter fünf- bis sechsmal mit kleinen Mengen kochenden Wassers ausgewaschen. Zur Kontrolle kann nochmals eingedampft und filtriert werden. Die Niederschläge des Calciumcitrates,  $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4 H_2O$ , werden mit den Filtern vorsichtig im Platintiegel verascht. Die Asche wird in  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure gelöst und mit  $\frac{1}{5}$ -n. Alkalilauge zurücktitriert.

c) Fällungsmethode nach Creuse. Eine 1 g Citronensäure entsprechende Menge Saft wird, wie oben, mit Kalilauge neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 20–30 ccm Alkohol von 63% aufgenommen, wobei Kaliumcitrat in Lösung geht, Kaliumsulfat u. ä. ungelöst bleiben. Man filtriert, wäscht mit 63proz. Alkohol, fällt das neutrale Filtrat (nach eventueller Neutralisation mit einem Tropfen Essigsäure bzw. Ammoniak) mit einem geringen Überschuß einer neutralen, alkoholischen Lösung von Bariumacetat und versetzt noch mit dem doppelten Vol. 95proz. Alkohol. Der Niederschlag von Bariumcitrat,  $(C_6H_5O_7)_2Ba_3$ , wird filtriert, mit Alkohol von 63% gewaschen, verascht und entweder das Barium als Sulfat oder durch Lösen in  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure und Rücktitration mit titrierter Alkalilauge bestimmt.

Verunreinigungen. Schwefelsäure wird in bekannter Weise nachgewiesen und bestimmt. Zur Erkennung und Bestimmung von Oxalsäure (und größerer Mengen Weinsäure) dient die Unlöslichkeit des Calciumoxalates in kalten Lösungen, aus denen Calciumcitrat nicht ausfallen wird (die neutralisierte Lösung wird mit Chlorcalcium versetzt). Die Unterscheidung und Trennung von der Weinsäure wird mit Hilfe des schwerlöslichen Kaliumbitartrates nach den Weinsäurebestimmungsmethoden vorgenommen. Alkalisalze, Kalksalze (auch direkt mit Ammonoxalat aus ammoniakalischer Lösung fällbar), Schwermetalle (Blei, Kupfer, Eisen auch durch Schwefelwasserstoff nachweisbar) werden in dem Glührückstande bestimmt. Zucker wird vermittle der bekannten Schwefelsäurebräunung erkannt (s. u. Milchsäure). Die kristallisierte Citronensäure ist meist rein, der Saft durch vielfache Beimengungen verunreinigt, die zum großen Teil aus der Citrone selbst stammen.

Bestimmung der Citronensäure in Citraten. Dieselbe wird nach einer der oben erwähnten Fällungsmethoden ausgeführt. Bei Abwesenheit von Sulfaten und Schwefelsäure wird die Waringtonsche, im anderen Falle die Methode von Creuse vorzuziehen sein.

Anwendung der Citronensäure. Sie findet in der Seiden- und Kattundruckerei, in letzterem Falle hauptsächlich als Zusatz zu Ätzipasten, Verwendung; ferner in der Appretur einzelner ganzseidener Waren. Für diese Fälle kommt die krystallisierte Citronensäure zur Anwendung. Die Hauptmengen werden als brauner Citronensaft in der Seidenschwarzfärberei zum Avivieren konsumiert, wo er vor den Säuren wie Essigsäure u. a. den Vorzug hat, die Farben nicht anzugreifen und einen dauerhaften Griff zu erzeugen. Der Preis ist ein sehr schwankender und hängt von der jedesmaligen Citronenernte ab.

---

## Ammoniak und Ammoniakverbindungen.

### Ammoniak, Ammoniakwasser, Kaustisches Ammoniak, Ätzammoniak, Salmiakgeist.

$\text{NH}_3 = 17,03$ ; 1 l Wasser absorbiert bei  $0^\circ$  1050 l  $\text{NH}_3$ -gas.  $(\text{NH}_4)\text{OH}$ ; wässrige Lösung bei  $15^\circ$  bis 35%  $\text{NH}_3$  enthaltend.

Das Ammoniak kommt als wässriges und als verdichtetes Ammoniak in Stahlbomben in den Handel. Wegen des genügend hohen Gehaltes der wässrigen Lösungen wird das komprimierte Ammoniak in der Färberei wohl kaum angewendet. Der meist gebrauchte Salmiakgeist hat das sp. G. 0,91, entsprechend 25%  $\text{NH}_3$ . Es wird aber auch vielfach, wo Frachtkosten nicht in Frage kommen, die officinelle Lösung vom sp. G. 0,96, etwa 10% stark, gebraucht. Der Preis richtet sich nach Grädigkeit und Reinheit.

Gehaltsbestimmung. a) Aräometrisch. S. untenstehende Tabelle<sup>1)</sup>.

b) Volumetrisch. 25 g des Musters werden unter Vorichtsmaßregeln (unter Vermeidung von Verdunstung) zu 500 ccm gelöst und 50 ccm der Lösung mit n. Säure (Lackmus oder Methylorange) titriert. Phenolphthalein ist für die Titration des Ammoniaks unbrauchbar, da kein scharfer Farbumschlag erzielt wird.

1 ccm n. Säure = 0,017 g  $\text{NH}_3$ .

Verunreinigungen. Das technische Ammoniak kommt meist in durchaus genügender Reinheit in den Handel. Bei dem garantierten Gehalt an Ammoniak ist eine farblose (nicht gelblich gefärbte) Ware meist für alle Zwecke der Färberei hinreichend rein genug. Zur näheren Prüfung nehme man einen Verdampfungsversuch vor und einen Glühversuch des Abdampfrückstandes, es dürfen dabei kaum wägbare Rückstände hinterbleiben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 181.

— Als anorganische Verunreinigungen kommen in Betracht: Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, wenn es bei der Destillation an Kalk fehlte; Chlor, Kalk; Eisen, Kupfer; Schwefelsäure. Man prüft demgemäß der Reihe nach qualitativ mit folgenden Reagenzien: ammoniakalische Bleiacetatlösung, Chlorcalcium, Gemisch von Essigsäure und Silberlösung, Oxalsäurelösung, Schwefelammonium, Rhodanammonium. Vom Salmiakgeist des Handels kann verlangt werden, daß er von den genannten Verunreinigungen nahezu frei ist. Dagegen fehlen empyreumatische Bestandteile selten vollkommen, pyridinartige Körper, welche dem Salmiakgeist den schlechten Geruch verleihen und die auch das mitunter auftretende Nachdunkeln der ursprünglich farblosen Flüssigkeit verschulden sollen. Durch Eintauchen eines Stückes Filtrierpapier in den Salmiakgeist kann man nach Verflüchtigung des Ammoniaks den empyreumatischen Geruch wahrnehmen; in kurzer Zeit verflegt indes auch dieser. Viel deutlicher tritt der Geruch in die Erscheinung, wenn man den Salmiakgeist genau mit Schwefelsäure neutralisiert (Ost). Pfeiffer<sup>1)</sup> versetzt mit Lackmustinktur, übersäuert wenig mit Schwefelsäure und bindet den Säureüberschuß durch etwas Schlammkreide. Wittstein<sup>2)</sup> weist teerige Stoffe bzw. organische Basen im Salmiakgeist nach durch tropfenweises Hinzufügen desselben zu Salpetersäure, die mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens mit Wasser verdünnt ist. Es tritt alsdann eine rosenrote Färbung auf, die bei weiterem Zutropfen wieder verschwindet.

*Bestimmung des Ammoniaks in Salzen.* a) Destillationsmethode. Das abgewogene Ammonsalz bringt man in einen Kolben, löst die Substanz in ca. 200 cem Wasser, fügt 10 cem einer ausgekochten 10proz. Natronlauge hinzu (Überschuß), destilliert und fängt das Destillat in der mit einer gemessenen Menge Normalsäure beschickten Vorlage auf. Die vorgelegte Normalsäure muß im Überschuß vorhanden sein. Der Überschuß der Säure wird unter Anwendung von Methylorange mit Normalalkali zurücktitriert und das Ammoniak aus dem Rest der Säure berechnet.

1 cem verbrauchter n. Säure = 0,017 g  $\text{NH}_3$ .

<sup>1)</sup> Lunge-Pfeiffer, II. S. 692.

<sup>2)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 213, 512.



Was die Menge der in Arbeit zu nehmenden Substanz betrifft, so wird sie nach dem mutmaßlichen Ammoniakgehalt einzurichten sein. Von technisch reinen Salzen, z. B. Ammonsulfat, nimmt man zweckmäßig  $\frac{1}{10}$  des Grammäquivalentes des Ammoniaks, also 1,7034 g (oder löst 17,034 g zu 500 und verwendet 50 ccm der Lösung). Bei diesem Quantum werden 10 ccm 10proz. Natronlauge zum Zersetzen des Ammonsalzes und 25 ccm n. Schwefelsäure als Vorlage am Platze sein. Bei stark verdünnten Salzen, Lösungen u. ä. wird entsprechend mehr angewandt.

b) Verdrängungsmethode. Ca. 1–2 g des neutralen, eventuell neutralisierten, Salzes werden mit gemessener, überschüssiger n. Natronlauge versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und nochmals zur Trockne gedampft, bis alles Ammoniak verschwunden ist. Als dann wird mit Wasser aufgenommen und mit n. Schwefelsäure und Methylorange titriert. Das so ermittelte Manko an Alkali entspricht dem Ammoniakgehalt.

1 ccm verschwundener n. Lauge = 0,017 g  $\text{HN}_3$ .

c) Colorimetrisch. Wenn es sich um geringe Verunreinigungen, Wässer u. ä. handelt, wird man mit Vorteil die colorimetrische Methode anwenden (s. S. 41).

Anwendung des Ammoniaks. Das Ammoniak findet in der Textilbranche ausgedehnte Anwendung als mildes Alkali, wo die billigeren, aber schärferen Alkalien nicht zulässig sind, z. B. zum Reinigen der Wolle und Seide, zum Entfernen von Fetten und Seife aus Geweben, zum Neutralisieren zu sauer gewordener alter Flotten, als Zusatz bei Herstellung mancher Nuancen auf Halbwolle nach dem Einbadverfahren, als Beigabe in kleinen Mengen zum Klären von Türkischrotöl-Beizbädern, beim Bleichen als Zusatz zum Wasserstoffsuperoxyd, zum Fixieren einzelner Metalloxyde auf der Faser (z. B. Chrom, Tonerde, Blei, Zinn usw.). Ferner zur Darstellung der Ammoniaksalze und Salzlösungen, zum Lösen einiger Farbstoffe, wie der Cochenille und der Orseille, zum Schönen für einige Farben, als Fleckenreinigungsmittel, zum Entfernen von Kupfersalzen aus Geweben, zum Ausfällen von Kalk- und Magnesiasalzen (zusammen mit Soda), wo die Anwendung der Natronlauge nicht zulässig ist.

Spezifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C.  
(Lunge und Wiernik).

Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH <sub>3</sub>	1 Liter enthält NH <sub>3</sub> bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°	Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH <sub>3</sub>	1 Liter enthält NH <sub>3</sub> bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

### Ammoniaksalze.

Die meisten Ammoniumsalze, wie Sulfat, Chlorid, Carbonat usw., hinterlassen beim Glühen keinen Rückstand; Verunreinigungen mit Alkalisalzen werden hierbei aufgefunden. Salze, wie Ferrocyanammonium, vanadinsaures Ammonium u. ä., sind dagegen nicht ohne Rückstand flüchtig. — Quantitativ wird der Ammoniakgehalt, wie bereits unter Ammoniak beschrieben, festgestellt. Die Säurereste werden gleichfalls nach unter den be-

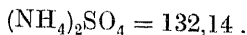
treffenden Säuren besprochenen Methoden bestimmt. Säureradikale, die nicht bereits abgehandelt sind, kommen in nachfolgendem zur Besprechung. Hydroskopische Salze sind auf Feuchtigkeitsgehalt besonders zu prüfen.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen technischer Präparate sind: Unlösliches in Wasser, Schwefelsäure oder Salzsäure, Kalk, organische Substanz. Man löst 50 g in Wasser, sammelt das Unlösliche auf einem getrockneten und gewogenen Filter und wägt nach dem Trocknen (= Unlösliches). Das Filtrat wird zum Liter verdünnt; je 250 ccm desselben dienen zur Bestimmung gelegentlicher Verunreinigungen durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure und durch Kalk. Findet man mehr  $\text{SO}_3$  oder  $\text{Cl}$ , als das gefundene  $\text{CaO}$  zu binden vermag, so verrechnet man den Überschuß auf Ammoniumsalz. Andernfalls würde der vorhandene Kalk als Chlorkalcium bzw. Gips anzusprechen sein. — Weitere 250 ccm der Stammlösung werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und mit einer etwa 0,1proz. Chamäleonlösung zur Ermittlung der organischen Substanz titriert. Da es nur auf Vergleichswerte ankommt, kann man annehmen, daß ein Gewichtsteil Chamäleon fünf Gewichtsteile organische Substanz oxydiert<sup>1)</sup>.

Außer diesen allgemeinen Verunreinigungen kommen bei einzelnen Salzen gewisse spezifische Verunreinigungen in Betracht.

Viele Ammoniaksalze werden vom Konsumenten selbst bereitet, meist als Lösungen, die direkt (mit Umgehung der Krystallisation) gebraucht werden. In solchen Fällen ist das Hauptaugenmerk darauf zu richten, daß eine den Säuren äquivalente Menge Ammoniak verwendet wird, wenn neutrale Lösungen verlangt werden.

### Ammoniumsulfat.



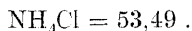
Das Salz kommt fast immer in etwas feuchtem Zustande in den Handel, oft auch noch etwas sauer und schwach gefärbt durch organische Basen. Die Feuchtigkeit wird ermittelt durch zweistündiges Trocknen und Rückwägung von ca. 5 g Salz auf

<sup>1)</sup> Lunge-Pfeiffer, II. S. 695.

einem Uhrglas bei  $110^{\circ}\text{C}$ . Für die Ammoniakbestimmung wird etwa 1 g angewandt; chemisch reines Salz enthält 25,81% Ammoniak, es würde also das Destillat von 1 g Salz 15,13 ccm n. Schwefelsäure verbrauchen. Freie Schwefelsäure wird durch Titration von 1 g Substanz mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und Methylorange bestimmt. Der Glührückstand wird durch Verflüchtigen von etwa 2 g Salz in bedecktem Platintiegel festgestellt.

Anwendung beschränkt. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung gewisser Ammonverbindungen. Es ist von Dreher<sup>1)</sup> als Zusatz beim Beizen der Wolle mit Bichromat und Milchsäure empfohlen worden und bezweckt ein langsames und dadurch egaleres Aufziehen der Chrombeize auf die Faser. Auch als Zusatz in der Wollfärberei zwecks besseren Durchfärbens gebraucht. Als Zusatz zu Appreturmassen selten angewandt. Zur Bindung von Ätznatron in Bädern. Die gesättigte, wässrige Lösung hat das sp. G. 1,289 und enthält 50% Salz in Lösung (bei  $15^{\circ}\text{C}$ ).

### **Chlorammonium, Salmiak.**



Es kommt in Kuchen oder kleinen Krystallen in den Handel. Die Lösung reagiert neutral. Das feste Salz ist hygroscopisch. Die technische Ware enthält ca. 94–95% Chlorammonium. Seine Hauptverunreinigungen sind: Ammoniumsulfat, Eisen, Feuchtigkeit. Das Eisen verleiht der Ware ein schlechtes Aussehen und ist in der Färberei oft hinderlich. Die Einzelbestimmungen sind wie bei Sulfat auszuführen (Ammoniakgehalt, Glührückstand); der Chlorgehalt wird durch Titration mit Silberlösung bestimmt (s. Chloride); der Feuchtigkeitsgehalt muß bei einer  $100^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur ermittelt werden. Der Eisengehalt wird nach Reduktion mit Zink vermittleis  $\frac{1}{100}$ -n. Chamäleonlösung oder colorimetrisch festgestellt.

Anwendung als Fixierungsmittel beim Färben von Türkischrot auf Tonerdenatronbeize; als hygroscopischer Zusatz zu Appreturmassen; als Zusatz zu Druckmassen; als Feuchtigkeitsüberträger in der Anilinschwarzfärberei; als Bindemittel fixer Alkalien.

Seine Löslichkeit ist geringer als die des Sulfates. Die gesättigte Lösung vom sp. G. 1,07375 enthält 26% Chlorammonium.

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1898, 249.

### **Kohlensaures Ammoniak. Hirschhornsalz, flüchtiges Laugensalz.**

Man unterscheidet<sup>1)</sup> je nach dem Sättigungsgrad neutrales Salz,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , halbsaures Salz,  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ , saures Salz,  $(\text{NH}_4)\text{H}(\text{CO}_3)$ , carbaminsaures Salz,  $(\text{NH}_4)\text{CO}_2(\text{NH}_2)$ . Das käufliche kohlensaure Ammoniak, das Hirschhornsalz des Handels, kann als in der Mitte zwischen den beiden letztgenannten stehend aufgefaßt werden; es enthält etwa 31% Ammoniak. Ein englisches Produkt, das im Handel anzutreffen ist (modo anglico), nähert sich mehr der Zusammensetzung des sauren Salzes mit nur 21–23% Ammoniak. Die Analyse dieser Salze beschränkt sich im allgemeinen auf die Ammoniakbestimmung und den Glührückstand.

Der an Kohlensäure gebundene Ammoniakgehalt kann außer nach der Destillationsmethode auch direkt titrimetrisch mit Säure und Methylorange bestimmt werden, wobei Chlorid und Sulfat nicht mitbestimmt werden.

Das Salz löst sich langsam in Wasser, die Lösung reagiert stark alkalisch. Da das Salz an der Luft Ammoniak abgibt, muß es verschlossen aufbewahrt werden. Eine konzentrierte Lösung von 44,9% Hirschhornsalz hat das sp. G. 1,1414 oder 17,9° Bé.

Anwendung als mildestes Alkali für Wasch- und Reinigungszwecke, besonders Wolle, verwendet; es ist noch wesentlich milder als Salmiakgeist und kann da gute Dienste leisten, wo letzteres nicht am Platze ist. Es ist außerdem von Liechti zum Fixieren von Tonerdebeizen empfohlen worden.

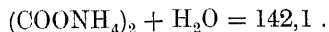
### **Essigsaures Ammoniak.**



Es wird durch Neutralisieren technischer Essigsäure mit Ammoniak meist vom Verbraucher selbst bereitet und stellt eine ammoniakalisch (und mitunter brenzlich) riechende Flüssigkeit dar.

Anwendung. Die B. A. & S. F. hat dieses Produkt als Zusatz zum Färben von Wollgarnen und Tuchen behufs besseren Egalisierens und Durchfärbens vorgeschlagen. Auch ist es als unschädliches Abziehmittel für zu dunkel ausgefallene Färbungen sehr geschätzt.

<sup>1)</sup> Lunge und Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, 4. Aufl., II. 104.

**Oxalsaures Ammoniak.**

Es wird durch Neutralisieren von Ammoniak mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung erhalten. Das feste Salz löst sich in 20 T. Wasser. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral.

Anwendung. Ganswindt<sup>1)</sup> empfiehlt die konzentrierte Lösung des Salzes als Lösungsmittel für Induline und Nigrosine, um gleichmäßigere Färbungen zu erhalten; es wird außerdem in beschränktem Maße im Zeugdruck angewendet.

**Rhodanammonium.**

Das Rhodanammonium bildet farblose, zerfließliche Krystalle. Der Rhodangehalt bedingt den Wert des Präparates; derselbe muß deshalb analytisch festgestellt werden.

Bestimmung des Rhodangehaltes. a) Volumetrisch nach dem Prinzip der Volhardschen Chloridbestimmung (s. S. 79). Man versetzt die Rhodanlösung mit einem Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, säuert mit Salpetersäure an, fügt Eisenammoniumalaun hinzu und titriert den Überschuß des Silbers mit  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodankaliumlösung zurück. Reines Salz enthält 76,28 % — CNS.

1 cem verbrauchte  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung = 0,005908 g HCNS.  
(0,005807 g — CNS).

b) Gravimetrisch als Cuprorhodanid,  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ . Man versetzt die neutrale oder schwach salz- oder schwefelsaure Lösung des Alkalirhodanids mit 20—50 cem gesättigter schwefeliger Säure und fügt so lange Kupfersulfatlösung unter Umrühren hinzu, bis die Lösung schwach grünlich gefärbt erscheint (also ein Überschuß wahrnehmbar ist), läßt einige Stunden stehen, filtriert durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit kaltem  $\text{SO}_2$ -haltigen Wasser, dann einige Male mit Alkohol nach, trocknet bei 130—140° bis zum konstanten Gewicht und wägt. (Man kann auch auf getrocknetem, tariertem Filter filtrieren.)

1 g Kupferrhodanür = 0,4855 HCNS (0,4773 g — CNS).

c) Gravimetrisch als Bariumsulfat. 1 g Substanz wird in Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure und Chlorbarium

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1895, 586.

versetzt. Falls durch vorhandene Schwefelsäure Trübung entsteht, wird filtriert, das klare Filtrat erhitzt und nun tropfenweise so viel Bromwasser zugesetzt, bis ein kleiner Überschuß davon durch Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar wird. Der ausgefallene schwefelsaure Baryt wird zur Wägung gebracht.

1 g Bariumsulfat = 0,2488 g — CNS.

Bestimmung des Ammoniakgehaltes. Man ermittelt denselben nach der Destillationsmethode, jedoch unter Anwendung von Magnesia an Stelle von Ätznatron, weil letzteres auch aus der CNS-Gruppe Ammoniak entwickelt. Reines Salz enthält 22,4%  $\text{NH}_3$ .

Anwendung als Zusatz beim Färben und Beizen in Kupferkesseln, um eine trübende Einwirkung des Kupfers auf manche empfindliche Farbstoffe zu verhüten; dasselbe gilt speziell beim Beizen mit Fluorchrom; als Zusatz zu Zinnsalz-Ätzipasten; als Reserve unter Anilinschwarz; als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Rhodanaluminium. In letzter Zeit ist vorge schlagen worden, erschwerte Seide in der Schlußoperation mit Rhodanammonium und Säure zu behandeln, wodurch die Haltbarkeit der erschwerten Seiden gehoben werden soll (O. Meister<sup>1)</sup>).

### Vanadinsäures Ammoniak.

$(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_7$  und  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

Weißes oder schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver. Es wird bei dem hohen Preise nur sehr sparsam gebraucht, um so mehr als seine spezifische Wirkung als Sauerstoffüberträger schon in äußerst verdünnten Lösungen zur Geltung kommt. Bei seiner Beurteilung kommt lediglich die Löslichkeit und der Vanadinsäuregehalt in Frage.

Gehaltsbestimmung. a) Gravimetrisch nach Fresenius. Das Ammonvanadat wird durch gesättigte Chlorammoniumlösung aus der hergestellten Stammlösung gefällt, wobei etwaige Verunreinigungen in Lösung bleiben; darauf wird filtriert, mit Chlorammoniumlösung nachgewaschen und geglüht. Der Glührückstand besteht aus Vanadinsäureanhydrid,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

$(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_7 = 2 \text{NH}_4\text{VO}_3$  (Metavanadat) +  $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1905, 723 und D. R. P. 163 622 der „Società cooperativa per la Stagionatura“ in Mailand.

b) Oxydimetrisch. Man leitet in die schwefelsaure Lösung eines Alkalivanadats Schwefeldioxyd bei Siedehitze ein, bis die Lösung rein blau erscheint; die Vanadinsäure wird dabei zu Vanadylsalz reduziert:  $V_2O_5 + SO_2 = SO_3 + V_2O_4$ . Hierauf setzt man das Kochen unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlen- säure fort, bis das überschüssige Schwefeldioxyd völlig ver- trieben ist, was man daran erkennt, daß das aus der Flüssigkeit entweichende Gas eine verdünnte schwefelsaure Chamäleonlösung nicht mehr entfärbt, und titriert heiß mit  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleon- lösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Die Titration in der Kälte läßt den Endpunkt nicht scharf erkennen<sup>1)</sup>.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung = 0,00912 g  $V_2O_5$ .

c) Jodometrisch. Diese Methode beruht darauf, daß die Vanadinsäure durch Bromwasserstoffsäure glatt in Vanadylsalz und Brom zerlegt wird:  $V_2O_5 + 2 HBr = V_2O_4 + H_2O + Br_2$ . Das freigewordene Brom wird in Jodkaliumlösung aufgefangen und die äquivalente Menge des ausgeschiedenen Jods mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung = 0,00912 g  $V_2O_5$ .

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 0,3–0,5 g des Vanadats mit 1,5–2 g Bromkalium in den Zersetzungskolben des Bunsenschen Apparates, fügt 30 ccm konzentrierte Salzsäure zu und destilliert in die mit Jodkaliumlösung beschickte Vorlage (s. u. Chlorsaures Kali, Fig. 1). Die Zersetzung ist beendet, wenn die Lösung rein blau geworden ist<sup>2)</sup>.

Anwendung des Ammonvanadats. Dasselbe ist als Oxydationsmittel bzw. Sauerstoffüberträger par excellence ge- schätzt. Infolge seines hohen Preises wird es vielfach durch billigere Stoffe ersetzt, wie z. B. Kupfersalze, Schwefelkupfer, Cersalze, Eisensalze usw. Es kommt zur Verwendung bei manchen Anilin- schwarzverfahren, als Zusatz zu manchen Sorten „noir réduit“ u. ä. Es wird entweder als Ammonvanadat oder als „blaue Vanad- lösung“ gebraucht. Letztere ist eine Vanadylsalzlösung ( $V_2O_4$ ), die durch Reduktion der Vanadinsäure ( $V_2O_5$ ) mittels Glycerin, Schwefeldioxyd, Alkohol, Oxalsäure, Weinsäure, Zucker usw. er- halten werden kann und durch ihre blaue Farbe charakterisiert

<sup>1)</sup> Treadwell, II. S. 489.

<sup>2)</sup> Treadwell, II. S. 512.



ist. Die Salze der Vanadinsäure ( $V_2O_5$ ) sind farblos, die Vanadylsalze ( $V_2O_4$ ) blau, die  $V_2O_3$ -Salze — grün. Herstellung der blauen Vanadlösung: 100 g Ammonvanadinat werden in 400 ccm Wasser und 400 g konzentrierter Salzsäure gelöst, mit 50 g Glycerin und 100 ccm Wasser versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Eintreten der rein blauen Farbe erhitzt und auf 10 Liter aufgefüllt. — Knecht, Rawson und Löwenthal<sup>1)</sup> lösen 20 g Ammonvanadat in 100 g Salzsäure (20° Bé) und 100 ccm Wasser, erwärmen die Lösung auf dem Wasserbade unter langsamem Zusatz von 300 ccm Natriumbisulfatlösung (sp. G. 1,275) und verdünnen nach Auftreten der blauen Färbung auf bestimmtes Volumen. Die Wirksamkeit der Vanadverbindungen ist eine äußerst intensive, der normale Zusatz deshalb ein verschwindend geringer. Man nimmt in der Regel pro kg Druckmasse 0,2 g und pro l Flotte 0,1 g Ammonvanadat bzw. die entsprechende Menge blauer Vanadlösung. In dieser Verdünnung (1 : 5000—10 000) kommt die Vanadinsäure noch deutlich zur Wirkung. Ein Überschuß soll die Ware mitunter schwächen.

**Ammoniumpersulfat.**  $(NH_4)_2S_2O_8$ , ist ein kräftiges Oxydationsmittel und ist zur Oxydation von Naturfarbstoffen auf der Faser (speziell Holzfarben) an Stelle von Bichromat und bei der Herstellung des Blaurotartikels mittels Dianisidinblau auf Pararat empfohlen worden<sup>2)</sup>.

**Ammoniumbisulfid.**  $NH_4 \cdot HSO_3$ , wirkt intensiv reduzierend und kann an Stelle des Natriumsalzes Verwendung finden. Es kann leicht durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefeldioxyd bereitet werden.

**Ammoniumhydrosulfid.**  $(NH_4)_2S_2O_4$ , ist von Prud'homme<sup>3)</sup> als stark reduzierender Stoff empfohlen worden. Diese Verbindung wird analog den Natriumsalzen durch Einwirkung von Zinkstaub auf Ammoniumsulfid erhalten.

**Ammoniumphosphat.**  $(NH_4)_2HPO_4$  gibt als Zusatz beim Färben einiger substantiver Farben etwas bessere Resultate als das gleichen Zwecken dienende Natronsalz. Auch ist es zeitweise für die Zinnphosphaterschwerung der Seide angewandt worden.

<sup>1)</sup> Handbuch der Färberei, S. 433.

<sup>2)</sup> Färber-Ztg. 1894/95, S. 312.

<sup>3)</sup> Rev. gén. d. matières colorantes 1899.

**Ferrocyanammonium**,  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , wird für manche Spezialzwecke beim Klotzen von Anilinschwarz verwendet. Kertész<sup>1)</sup> gibt für die Selbstdarstellung folgende Vorschrift: 1800 g Ferrocyankalium werden in 32 l Wasser und 9000 g Ammoniumsulfat in 13 l Wasser gelöst; die Lösungen werden kochend vereinigt und das Kaliumsulfat auskrystallisieren gelassen.

**Ammoniumtartrat** ist als Zusatz zu einer Zinnhydroxydulätze für substantive Farbstoffe empfohlen werden<sup>2)</sup>.

**Ammoniumformiat**. Konzentrierte Lösungen mit einem annähernden Gehalt von 50% an reinem Salz. Bestimmung s. u. Ameisensäure. Es kann ähnliche Verwendung finden wie das essigsäure Salz.

## Natriumverbindungen.

**Ätznatron, Natronhydrat, Natriumhydroxyd, Kaustische Soda, Kaustisches Natron (Seifenstein).**

$\text{NaOH} = 40,06$ ; leicht wasserlöslich (s. Tabelle).

**Natronlauge, Kaustische Lauge.**

Wässrige Lösung von  $\text{NaOH}$ .

Das Ätznatron kommt als geschmolzene weiße Masse in eisernen Trommeln in den Handel. Es zieht aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an. Die Handelsware enthält zwischen 77–97% reines Natriumhydroxyd. Die Natronlauge ist eine wässrige Lösung des Ätznatrons und kommt meist in einer Stärke von 38–40° Bé in den Handel. Die Hauptverunreinigungen der kaustischen Soda sind Wasser, Carbonat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumsilicat und Natriumaluminat, welche den Wert des Ätznatrons oft sehr beeinträchtigen.

Bei der Probenahme des Ätznatrons ist zu beachten, daß der Inhalt einer Trommel durchaus nicht eine gleichförmige Zusammensetzung in allen seinen Teilen zeigt. Die schnell erstarrten, dem Boden und den Seitenwänden der Trommel zunächst befindlichen Teile repräsentieren am besten die durchschnittliche

<sup>1)</sup> Deutsche Färber-Ztg. 1890/91, S. 7.

<sup>2)</sup> Nach Ganswindt, Einführung in die moderne Färberei, S. 105.

Zusammensetzung. Anders dagegen ist es mit der mehr im Innern befindlichen Masse, wo das Erstarren langsamer erfolgte. Dadurch haben die Verunreinigungen, besonders Chlorid und Sulfat, Zeit, sich in den am längsten flüssig bleibenden Kern zurückzuziehen, so daß die Zusammensetzung eine ungleichmäßige wird. Man muß deshalb die Proben an möglichst vielen Stellen entnehmen. Ein Pulvern der Probe vor dem Abwägen ist nicht ratsam, weil bei noch so rascher Manipulation Feuchtigkeit und Kohlensäure angezogen werden, wodurch erheblich größere Fehler als 1% verursacht werden können<sup>1)</sup>.

Die chemische Prüfung der kaustischen Soda beschränkt sich in der Regel auf die Ermittlung der Gesamtalkalinität und des Ätznatrons (oder richtiger des nutzbaren Natrons, einschließlich Natriumsilicat und Natriumaluminat). Außerdem kann man auf Chlornatrium, Natriumsulfat, Wasser, Silicat und Aluminat prüfen.

Bestimmung des Gesamt titers. Man löst ca. 50 g Substanz zu einem l, pipettiert 50 ccm der Lösung heraus (= 2,5 g Substanz) und titriert mit n. Säure und Methylorange. Das Resultat wird verschieden ausgerechnet.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm n. Säure} &= 0,04006 \text{ g NaOH} = 0,03105 \text{ g Na}_2\text{O} \\ &= 0,05305 \text{ g Na}_2\text{CO}_3. \end{aligned}$$

Die „Grädigkeit“ der kaustischen Soda und Soda wird in verschiedenen Ländern verschieden ausgedrückt. In Deutschland bedeuten die „Grade“ Prozente von Natriumcarbonat, so daß z. B. chemisch reines Ätznatron 132,4°, die beste technische Ware 128° zeigen würde. Unter „englischen Graden“ versteht man den Gehalt der Gesamtalkalinität, berechnet auf Prozente  $\text{Na}_2\text{O}$ . Diese von Gay-Lussac vorgeschlagene Bezeichnung nach Graden von „nutzbarem“ Natron (englisch: available soda) umfaßt alles, was auf die Normalsäure wirkt, also Hydrat, Carbonat, Silicat, Aluminat. Chemisch reines Ätznatron würde danach 77,5 Gay-Lussac-Grade, chemisch reine Soda 58,53 solcher Grade zeigen. Diese Bezeichnung ist in England nur nominell allgemein angenommen worden; in Wirklichkeit werden dort die Grade höher angegeben, bestenfalls unter Annahme des Äquivalentes für  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 54$  (statt 53,05), für  $\text{Na}_2\text{O} = 31,6$  (statt 31,05) (= New-castler Grade). Für den „Liverpool test“ läßt sich vollends

<sup>1)</sup> Lunge-Lunge, I. S. 474.

gar keine Tabelle aufstellen, weil er von den Handelschemikern ganz willkürlich ausgeführt wird<sup>1)</sup>. — In Frankreich und Belgien bezeichnet man Soda, Ätznatron (auch Pottasche, Baryt usw.) nach Graden Descroizilles. Diese bedeuten die Menge von Schwefelsäuremonohydrat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), welche von 100 T. des betreffenden Ätznatrons (Soda usw.) neutralisiert werden (gleichgültig, ob als Hydrat, Carbonat o. a. vorhanden). Die „Descroizilles-Schwefelsäure“ enthält genau 100 g reine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im l. Da nun 10 g chemisch reiner Soda (bzw. 7,5512 g chemisch reines Ätznatron) 9,245 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  äquivalent sind, so brauchen 5 g chemisch reiner Soda oder 3,7756 g chemisch reines Ätznatron genau 46,225 ccm der Descroizilles-Säure. Das Verhältnis der deutschen, englischen und französischen Grade zueinander ist aus der unter Soda zu findenden Tabelle ersichtlich. Sie gilt ebenso für kaustische Soda und andere Produkte der Sodafabrikation.

**Bestimmung des wirklichen Ätznatrongehaltes.** Bei der Bestimmung des Gesamttiters wird neben dem Ätznatron auch das Carbonat, Silicat und Aluminat mitgemessen. Zur Bestimmung des wirklichen Ätznatrongehaltes eignet sich am besten die Chlorbariummethode. Sie beruht darauf, daß das Carbonat durch überschüssiges Bariumchlorid ausgefällt und das in Lösung verbleibende Natriumhydroxyd mit n. Säure (Phenolphthalein) titriert wird.

1 ccm n. Salzsäure = 0,03105 g  $\text{Na}_2\text{O}$  = 0,04006 g NaOH.

Ein Abfiltrieren des gefällten Bariumcarbonates (aliquoter Teil der Lösung) ist hierbei nicht nur nicht nötig, sondern vergrößert eher die Fehler.

**Aräometrische Bestimmung.** Diese gibt bei technischer kaustischer Lauge nicht entfernt so genaue Resultate wie bei Säuren, weil die kaustische Lauge stärker verunreinigt zu sein pflegt. Immerhin ist die unten folgende Tabelle für die annähernde Orientierung von großem Wert, besonders in Betrieben, wo man mit immer gleich stark verunreinigten Produkten rechnen kann.

**Bestimmung des Sodagehaltes.** Da die praktisch vorkommenden Verunreinigungen von Silicat und Aluminat verschwindend klein sind, begnügt man sich in der Regel mit der Differenzbestimmung. Man bestimmt einerseits die Gesamtalkalität, anderseits das wirkliche Ätznatron nach oben be-

<sup>1)</sup> Langes Sodaindustrie II. 91; III. 689.

schriebenem Verfahren. Die Differenz beider Bestimmungen wird als Sodagehalt angenommen.

Nicht ganz zuverlässig, aber in der Praxis häufig ausgeführt, ist die Titration einerseits mit Phenolphthalein, anderseits mit Methylorange als Indicator, wobei die Lösung tunlichst auf 0° abgekühlt werden muß. Man titriert z. B. 50 ccm der Stammlösung (2,5 g Substanz) unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein mit n. Säure auf Verschwinden der Rotfärbung ( $a$  ccm), was eintritt, wenn alles NaOH neutralisiert und das vorhandene  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{NaHCO}_3$  übergegangen ist (= NaOH + Hälfte des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); dann setzt man derselben Lösung Methylorange zu und titriert (kalt oder bei Zimmertemperatur) weiter bis zum Auftreten der Rotfärbung (weitere  $b$  ccm), was eintritt, wenn sämtliches  $\text{NaHCO}_3$  in NaCl (bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) übergeführt ist.

$a + b$  = Gesamtalkalinität.

$2 b$  = Sodaalkalinität.

$a - b$  = Ätznatronalkalinität.

Bestimmung des Wassergehaltes. Festes Ätznatron kann bis zu 25–30% Wasser enthalten. Die Bestimmung desselben durch direktes Erhitzen im Porzellantiegel verursacht Verluste durch mechanisches Sprühen. Das Erhitzen im Trockenschrank bei 140° bringt infolge Kohlensäureaufnahme Gewichtszunahme. Böckman<sup>1)</sup> verfährt deshalb so, daß er ca. 5 g kaustische Soda in einen (14–15 cm hohen,  $\frac{1}{4}$  l fassenden) trockenen, nebst aufgesetztem Trichter tarierten Erlenmeyer-Kolben hineinwägt und mit aufgesetztem Trichter 3–4 Stunden auf dem Sandbade bei 150° trocknet. Er läßt den Kolben schließlich samt aufgesetztem Trichter an freier Luft auf einer Marmorplatte erkalten und wägt zurück.

Verunreinigungen. Die Hauptverunreinigungen sind außer der erwähnten Soda: Chloride, Sulfate, Aluminate und Silicate. Außerdem ist Ätznatron oft durch Eisenoxyd verunreinigt, was den Wert des Produktes sehr herabsetzt.

Anwendung der Natronlauge. Die kaustische Soda bzw. die Natronlauge wird häufig beim Auskochen der Rohbaumwolle, als Zusatz beim Färben mit manchen Schwefelfarbstoffen, zu Indigoküpen, als Lösungsmittel für  $\beta$ -Naphthol und andere Ent-

<sup>1)</sup> Lunge-Lunge, I. S. 475.

wickler, als Reduktionsmittel mit Glucose zusammen, für Wäsche-  
rei- und Bleichereizwecke, als Zusatz zur Ferricyankaliumoxy-  
dationsmasse, beim Färben und Drucken mit Indanthrenfarbstoffen,  
im Kattundruck zum Ätzen der Tanninbeize, für kreppartige  
Effekte auf vegetabilischen Geweben, zum Niederschlagen von  
Eisen- und Manganoxiden auf der Baumwollfaser verwendet.  
Ferner in den verschiedensten Fällen zur Neutralisation saurer  
Lösungen, zur Bereitung von Natriumstannat, Natriumaluminat  
und anderen alkalischen Lösungen. Im weitgehendsten Maße  
findet die Natronlauge Verwendung zum Mercerisieren von  
Baumwolle. Für diesen Zweck soll sie möglichst wenig Carbonat  
und Aluminat enthalten. Für Bleichzwecke, zum Lösen von  
unlöslichen Alizarinfarben, für die Herstellung von Aluminaten  
und Stannaten soll sie möglichst eisenfrei sein.

Gehalt von Ätznatronlauge nach dem spezifischen  
Gewicht bei 15°.

Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proz. Na <sub>2</sub> O	Proz. NaOH	1 cbm ent- hält Kilo- gramm		Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proz. Na <sub>2</sub> O	Proz. NaOH	1 cbm ent- hält Kilo- gramm	
					Na <sub>2</sub> O	NaOH						Na <sub>2</sub> O	NaOH
1,007	1	1,4	0,47	0,61	4	6	1,220	26	44,0	15,18	19,58	185	239
1,014	2	2,8	0,93	1,20	9	12	1,231	27	46,2	15,96	20,59	196	253
1,022	3	4,4	1,55	2,00	16	21	1,241	28	48,2	16,76	21,42	208	266
1,029	4	5,8	2,10	2,71	22	28	1,252	29	50,4	17,55	22,64	220	283
1,036	5	7,2	2,60	3,35	27	35	1,263	30	52,6	18,35	23,67	232	299
1,045	6	9,0	3,10	4,00	32	42	1,274	31	54,8	19,23	24,81	245	316
1,052	7	10,4	3,60	4,64	38	49	1,285	32	57,0	20,00	25,80	257	332
1,060	8	12,0	4,10	5,29	43	56	1,297	33	59,4	20,80	26,83	270	348
1,067	9	13,4	4,55	5,87	49	63	1,308	34	61,6	21,55	27,80	282	364
1,075	10	15,0	5,08	6,55	55	70	1,320	35	64,0	22,35	28,83	295	381
1,083	11	16,6	5,67	7,31	61	79	1,332	36	66,4	23,20	29,93	309	399
1,091	12	18,2	6,20	8,00	68	87	1,345	37	69,0	24,20	31,22	326	420
1,100	13	20,0	6,73	8,68	74	95	1,357	38	71,4	25,17	32,47	342	441
1,108	14	21,6	7,30	9,42	81	104	1,370	39	74,0	26,12	33,69	359	462
1,116	15	23,2	7,80	10,06	87	112	1,383	40	76,6	27,10	34,96	375	483
1,125	16	25,0	8,50	10,97	96	123	1,397	41	79,4	28,10	36,25	392	506
1,134	17	26,8	9,18	11,84	104	134	1,410	42	82,0	29,05	37,47	410	528
1,142	18	28,4	9,80	12,64	112	144	1,424	43	84,8	30,08	38,80	428	553
1,152	19	30,4	10,50	13,55	121	156	1,438	44	87,6	31,00	39,99	446	575
1,162	20	32,4	11,14	14,37	129	167	1,453	45	90,6	32,10	41,41	466	602
1,171	21	34,2	11,73	15,13	137	177	1,468	46	93,6	33,20	42,83	487	629
1,180	22	36,0	12,33	15,91	146	188	1,483	47	96,6	34,40	44,38	510	658
1,190	23	38,0	13,00	16,77	155	200	1,498	48	99,6	35,70	46,15	535	691
1,200	24	40,0	13,70	17,67	164	212	1,514	49	102,8	36,90	47,60	559	721
1,210	25	42,0	14,40	18,58	174	225	1,530	50	106,0	38,00	49,02	581	750

**Natriumsuperoxyd.**

$\text{Na}_2\text{O}_2 = 78,1$ ; in Wasser nicht unzersetzt löslich.

Das Natriumsuperoxyd kommt als weißes bis schwach gelbliches Pulver in starken Blechbüchsen mit hermetisch schließendem Deckel in den Handel. Das Produkt ist wegen Explosionsgefahr sorgfältig geschlossen zu halten und besonders vor Einfallen von Stroh, Holz, Papier usw. zu schützen. Es kommt mit einem durchschnittlichen Gehalt von 95%  $\text{Na}_2\text{O}_2$  auf den Markt. Als Verunreinigungen kommen darin hauptsächlich vor: Ätznatron, Soda, Spuren Eisen und Tonerde, Sulfat, Chlorid, Phosphat. Der Eisen- und Tonerdegehalt beträgt bei guter Ware etwa 0,01% ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Der Wert der Handelsware hängt in erster Linie von dem Gehalt an wirksamem Natriumsuperoxyd ab. Während die gasvolumetrische Methode etwas höhere Werte ergibt (den wirklichen Gehalt an Superoxyd), wird in der Technik meist der technische Wirkungswert ermittelt, wobei die Analysenmethode bereits den beim Ansetzen der Natriumsuperoxydlösungen eintretenden geringen Sauerstoffverlust berücksichtigt. Dieser technische Wirkungswert wird nicht nur von den Konsumenten, sondern auch vielfach von den Herstellern<sup>1)</sup> selbst als maßgebend für den Verkauf anerkannt.

Gehaltsbestimmung (Wirkungswert). 0,2–0,3 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  werden in einem Wägegläschen abgewogen und in 300 ccm 10proz. Schwefelsäure vorsichtig unter Umrühren eingetragen. Die so erhaltene stark saure Wasserstoffsuperoxydlösung wird mit  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung bis zur Rosafärbung titriert.

1 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung = 0,00781 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Das Abwägen hat rasch zu geschehen, da sich das Natriumsuperoxyd, besonders an feuchter Luft, schnell zersetzt.

Anwendung des Natriumsuperoxydes. Es ist ein sehr geschätztes Bleichmittel, das aber wegen des hohen Preises nur für Halbseide, Schappe, Tussah, feine Woll- und Strohsorten, Federn und Haare verwendet wird. Es hat gegenüber der handelsüblichen 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung etwa den 14fachen Wirkungswert. — Die alkalische Reaktion wird durch Schwefelsäure paralyisiert. Auf 1 kg Natriumsuperoxyd wendet man

<sup>1)</sup>Laut Privatmitteilung stellt auch die Elektrochemische Fabrik Natrium in Frankfurt a. M. den Superoxydgehalt nach obiger Chamäleonmethode fest.

1 $\frac{1}{3}$  kg Schwefelsäure 66° Bé oder 1,6 kg Schwefelsäure 60° Bé an. — Außerdem wird unter Zusatz von Magnesiumsulfat gearbeitet, wobei sich Magnesiumsuperoxyd bildet, welches bei 60° C den Sauerstoff abgibt<sup>1)</sup>. Der Bleichprozeß, als Schnellbleiche, ist in 2—3 Stunden beendet. Ein Zurückgehen des reinen Weiß findet nicht, oder nicht in dem Maße statt wie bei schwefliger Säure.

### *Natriumsalze.*

Die allen Natriumsalzen eigene Natriumbase wird in den allerseltensten Fällen quantitativ bestimmt. Man wird sich meist, wo andere Alkalisalze ausgeschlossen sein sollen, des umgekehrten Weges bedienen und die Verunreinigungen bestimmen. In besonderen Fällen kann das Natrium in Form des Chlorids oder Sulfats bestimmt werden. Bei Anwesenheit von Kalium wird die Summe der Chloride festgestellt, alsdann das Kalium z. B. als Kaliumchloroplatinat abgeschieden und daraus die entsprechende Menge Chlorkalium berechnet, die man dann von der Summe beider Chloride abzieht und so die Menge des Chlornatriums erhält (Differenzmethode).

### **Kochsalz, Chlornatrium, Steinsalz.**

$$\text{NaCl} = 58,5.$$

% NaCl: 5      10      15      20      25      26,4 gesättigt bei 15°  
Sp. G.: 1,0362 1,0733 1,1114 1,1510 1,1923 1,2043

Das Kochsalz wird entweder rein oder, um die bedeutende Salzsteuer zu ersparen, als (unter steueramtlicher Kontrolle) denaturiertes und steuerfreies „Gewerbesalz“ oder „Vihsalz“ gebraucht. Als für die Färberei am besten geeignete Denaturierungsmittel sind Seife, Petroleum ( $\frac{1}{4}\%$ ) und Lösungen von Anilinfarbstoffen zu bezeichnen. Bei der Beurteilung eines Kochsalzes kommen außer dem Gesamtchlorgehalt folgende Momente in Frage: Der Feuchtigkeitsgehalt (Erhitzen im Erlenmeyerkolben wie bei Ätznatron), Klarlöslichkeit, Unlösliches in Wasser und Säure, Kalkgehalt, Magnesiagehalt, Eisengehalt, Sulfat, organische Substanz, Neutralität. Das Denaturierungsmittel schließt unter Umständen den Gebrauch des Gewerbesalzes für Färbereizwecke

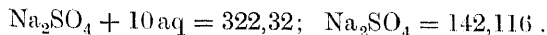
<sup>1)</sup> Ganswindt, Einführung in die moderne Färberei, S. 100.



aus. Die wichtigsten vorkommenden Denaturierungsmittel sind außer den erwähnten Petroleum und Anilinfarbstoffen folgende: Eisenoxyd, Wermutpulver (Geruch!), Kienruß (graue Färbung), Eisenvitriol (grünliche Färbung), Kienöl u. a.

Anwendung. Das Kochsalz dient in der Baumwollfärberei denselben Zwecken wie das Glaubersalz beim Färben mit substantiven Farbstoffen, Schwefelfarbstoffen, bei den Farbstoffen der Eosin- und Baumwollscharlachgruppe u. ä. Es wirkt aus-salzend auf die Farbstofflösung und ermöglicht ein besseres Aus-nutzen der Bäder. Da die gröberen Sorten Kochsalz vielfach kleine Mengen schwefelsauren Kalk enthalten, wendet man in der Apparatenfärberei lieber krystallisiertes Glaubersalz an; im übrigen kann man aber fast immer Kochsalz statt des Glaubersalzes benutzen.

### **Glaubersalz, Natriumsulfat, Schwefelsaures Natron, Sulfat.**



100 T. Wasser lösen:

bei 0° 10° 15° 20° 25° 30° 33° 40° 103° C

5 9 13 19 28 40 50 49 42,6 T.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	1	2	3	4	6	8	10	11	12
Sp. G.	1,009	1,018	1,027	1,036	1,055	1,073	1,093	1,102	1,112.

(Durch Multiplikation mit  $2^{1/4}$  wird der Gehalt an krystallisiertem Glaubersalz erhalten.)

Das Glaubersalz kommt als krystallisiertes Glaubersalz und als calciniertes Glaubersalz, letzteres kurzweg auch „Sulfat“ genannt, in den Handel. 1 T. des letzteren entspricht  $2^{1/4}$  T. des ersteren. Die krystallisierte Ware kommt ziemlich rein in den Handel und enthält 44,1% wasserfreies Salz und 55,9% Wasser; sie verwittert an der Luft und verändert dadurch seinen Wirkungswert. Das „Sulfat“ ist wesentlich unreiner als die Krystallware. Seine Hauptverunreinigung ist freie Säure bzw. Bisulfat. 4 g Sulfat werden mit n. Lauge (Methylorange) titriert, wobei jedes ccm der Lauge je 1%  $\text{SO}_3$  entspricht. Man berechnet die ganze Acidität auf  $\text{SO}_3$ , wobei auch Salzsäure und sauer reagierende Eisen- und Tonerdesalze mit einbegriffen sind.

Man trifft oft Sulfate von mehr als 1%  $\text{SO}_3$  in dem Handel an. Der Gehalt an Eisen ist ebenfalls manchmal recht beträchtlich (bis 0,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), in der Regel aber nur 0,03–0,15%. Das Eisen wird titrimetrisch, gravimetrisch oder colorimetrisch bestimmt. Ferner kommen in Frage: Chlornatrium, Wasserunlösliches, Kalk, Magnesia, Tonerde, Feuchtigkeitsgehalt (normaler Glühverlust: 1–2%).

Anwendung. Das Glaubersalz wird in größtem Maße in der Woll-, Baumwoll- und Halbwollfärberei gebraucht; im ersten Falle meist in Gegenwart von Schwefelsäure, im zweiten in Gegenwart von Soda, im dritten ohne weiteren Zusatz. Im sauren Bade wirkt das Glaubersalz egalisierend, in alkalischem Bade aus-salzend wie Kochsalz; außerdem wird durch merklichen Glaubersalzzusatz das spezifische Gewicht der Flotte und damit der Siedepunkt erhöht. Es wirkt nicht chemisch, ausgenommen im sauren Bade, wo es ein saures Salz bildet und die Säurewirkung abschwächt. Das calcinierte Glaubersalz ist, trotz wesentlich niedrigeren Preises, nicht so beliebt wie das krystallisierte Salz, weil es schwerer löslich ist, sich meist trübe löst und sauer reagiert, was sich z. B. beim Färben in neutralen Flotten mit Diamin- und Schwefelfarben durch Füllen der Farbstoffe unangenehm bemerkbar machen würde.

### **Natriumbisulfat, Weinsteinpräparat, Präparat.**

$\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 138,13$ ; leicht wasserlöslich.

Weißer Brocken bis grobkörniges Pulver. Die Reinheitsprüfung geschieht nach denselben Grundsätzen wie beim Glaubersalz. Allenfalls käme noch eine Verunreinigung durch Salpetersäure in Frage.

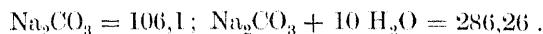
Gehaltsbestimmung. Etwa 2 g der Substanz werden unter Zusatz von Methylorange mit n. Lauge titriert.

1 cem = 0,13813 g  $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Anwendung. Es wird in großem Maßstabe als egalisierender und fixierender Zusatz in der Färberei der Wolle mit sauerziehenden Anilinfarbstoffen verwendet. Der Färber ersetzt das „Präparat“ in vielen Fällen durch einen Zusatz von Schwefelsäure zu Glaubersalz. 8 T. krystallisiertes Glaubersalz und 3 T. Schwefelsäure von 60° Bé erzeugen 7 T. Präparat.

**Soda, Natriumcarbonat, Kohlensaures Natron.**

(Calcinierte Soda, Krystallsoda.)



Soda kommt als weißes Pulver (calcinierte Soda, Solvay-soda, Ammoniaksoda) oder in Form von Krystallen (Krystallsoda, Krystallcarbonat) in den Handel. Erstere ist wasserfrei und luftbeständig, letztere enthält etwa 63% Krystallwasser und verwittert an der Luft, indem sie allmählich in wasserfreie, bzw. wasserärmere Soda übergeht und zu Pulver zerfällt. An feuchter Luft ballt sich die calcinierte Soda ohne wesentliche Wasseraufnahme zu harten Klumpen zusammen. Soda löst sich in Wasser am reichlichsten bei 32,5° C. 100 T. Wasser lösen bei:

0° 5° 10° 15° 20° 30° 32,5° 34° und 79° 100°

7,1 9,5 12,6 16,5 21,4 38,1 59 46,2 45,1 T.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Grädigkeit. Der Gehalt der Soda wird nach Graden bezeichnet. Man unterscheidet deutsche Grade (Prozente Natriumcarbonat), englische Grade (Prozente  $\text{Na}_2\text{O}$ ) und französische, sogenannte Grade Deseroizilles, genau wie bei der kaustischen Soda (s. S. 132). Die zwei Haupthandelsprodukte sind Krystallsoda (36 bis 37°) und Solvaysoda (95–98°). Außerdem kommt noch calcinierte Soda in anderen Stärkegraden vor, die aber von untergeordneter Bedeutung sind: Soda mit 81% und 88–95% Natriumcarbonat. 100 T. calcinierter Soda (98proz.) entsprechen rund 270 T. Krystallsoda.

Reinheit der Soda. Die verschiedenen Sodamarken unterscheiden sich nach den Fabrikationsmethoden voneinander. So wird z. B. eine nicht carbonisierte Leblanc-Soda (Krystallsoda) etwas Ätznatron und Schwefelnatrium enthalten können, was bei der Ammoniaksoda (Solvaysoda) so gut wie unmöglich ist. Dagegen wird die letztere ein wenig Bicarbonat enthalten können, was bei der Leblanc-Soda nicht vorkommt. Die letztere enthält als Hauptverunreinigung Sulfat, die Ammoniaksoda Chlorid. Es ist auch zu beachten, daß Krystallsoda bisweilen in der Zwischenfabrikation aus calcinierter Soda, die sich billiger stellt, bereitet wird. In solchen Fällen wird man in der Krystallsoda (die dann aber nicht Leblanc-Soda, sondern nur krystallisierte

Solvaysoda repräsentiert) mit den spezifischen Verunreinigungen der calcinierten Soda zu rechnen haben.

Die chemische Untersuchung der Handelssoda umfaßt in den meisten Fällen nur die Ermittlung ihres alkalimetrischen Gehaltes, Titers oder ihrer Grädigkeit; ausnahmsweise wird auch eine vollständige Analyse angestellt.

Bestimmung des Gehaltes oder Titers. 20 g wasserfreie oder 50 g Krystallsoda werden zu 1 l gelöst und 50 cem der Lösung mit n. Salz- oder Schwefelsäure (Methylorange) in der Kälte bis zum Farbumschlag titriert.

1 cem n. Säure = 0,05305 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  = 0,14313 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Nach Vereinbarung der deutschen Sodafabrikanten und Lunges Vorschriften<sup>1)</sup> wird calcinierte Soda stets nach dem Glühen titriert und der Gehalt für den geglühten, trockenen Zustand angegeben; dies ist der eigentlich maßgebende Titer. Für den Zwischenhandel kommt dieser Modus wohl weniger in Betracht, da oft gerade überschüssige Feuchtigkeit eine Ware entwertet und Soda mit 18% Wasser in dem Handel vorkommt. Lunge verwendet zur Titration 2,6502 g der geglühten Soda, löst, titriert ohne zu filtrieren mit n. Salzsäure, wobei jedes cem Normal-säure 2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anzeigt. Nach diesem „deutschen Verfahren“ wird also alles Unlösliche (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd usw.) im Titer mitgezählt. Nach dem „englischen Verfahren“ wird dagegen auf Volumen gefüllt, ein aliquoter Teil filtriert und dieser titriert. Einen wesentlichen Unterschied bedeutet dieses bei einem Produkte wie Soda nicht, deren Gesamtunlösliches nicht über 1% zu betragen pflegt.

Aräometrische Gehaltsbestimmungen von Soda-lösungen nach untenstehender Tabelle leisten im Betriebe oft schnelle Hilfe, doch kann niemals der Titer der Lösung mit Bestimmtheit daraus berechnet werden, da lösliche Verunreinigungen wie Chloride und Sulfate das Resultat verschieben.

Verunreinigungen. Nach bereits besprochenen Methoden können in bestimmten Fällen Wasserunlösliches, Kochsalz, Sulfat, Feuchtigkeit, Ätznatron (Bariumchloridfällung s. u. Ätznatron) bestimmt werden. Im Wasserunlöslichen können wiederum

<sup>1)</sup> Lunge-Lunge, I. S. 457

Eisenoxyd, Sand, Kohle, Tonerde, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia festgestellt werden. Vor dem etwaigen Glühen ist auf Ätznatron, Schwefelnatrium und schwefligsaures Natrium zu prüfen. Qualitativ wird Ätznatron nachgewiesen, wenn Sodalösung mit überschüssigem Chlorbarium gefällt und filtriert wird und das Filtrat empfindliches Lackmuspapier bläut. Eine weitere Portion Sodalösung wird mit einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium oder mit Bleipapier auf Schwefelnatrium und eine dritte nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Jod-Stärkelösung auf Sulfit geprüft. Kleine Mengen Bicarbonat lassen sich schwer nachweisen<sup>1)</sup>. Krystallsoda enthält vielfach etwas überschüssiges Wasser, welches aber 1% nicht überschreiten sollte. Nicht selten ist sie etwas verwittert und enthält dann einen Wasserunterschub, was dem Konsumenten trotz des etwas unscheinbaren Aussehens zugute kommt. Der Sulfatgehalt der Krystallsoda soll nicht 1–2% übersteigen. Im Zwischenhandel wird aus calcinierter Soda hergestellte Krystallsoda angetroffen, die mitunter stark mit Glaubersalz verfälscht ist, bis zu 10, 20 und mehr Prozent. Man kann verlangen, daß Krystallsoda, mit Rücksicht auf alle Verunreinigungen, nicht unter 34%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  titrieren soll; meist wird sie 35% zeigen. Der Gehalt an Kochsalz sollte 0,5% nicht übersteigen. Die gelbliche Farbe der Krystallsoda rührt nicht immer von Eisen, sondern bisweilen von organischer Substanz her.

Anwendung. Die Soda findet in der Färberei die ausgedehnteste und mannigfaltigste Anwendung: Zum Einweichen und Waschen der Garne, zum Reinigen der Baumwolle, Entfetten der Wolle (Ätznatrongehalt schädlich), als Zusatz zur Flotte bei vielen substantiven Farbstoffen, zum Bleichen der Baumwolle und des Leinens (Eisengehalt schädlich), zur Herstellung der Javelleschen Lauge, zu jeder Art von Neutralisation, zur Neutralisation des Alauns (abgestumpfter Alaun), zum Ansetzen der Sodaküpe, zur Fixation von Eisen-, Tonerde-, Chrom-, Zinnoxid auf der Faser, als Ausgangsmaterial zur Herstellung einer großen Zahl anderer Natriumverbindungen, zum Enthärten des Wassers usw.

<sup>1)</sup> Lunge-Lunge, I. S. 477.

# Handelsgrade der Soda.

Gay-Lussacs Grade Proz. Na <sub>2</sub> O	Deutsche Grade Proz. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Englische (Newcastle) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussacs Grade Proz. Na <sub>2</sub> O	Deutsche Grade Proz. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Englische (Newcastle) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussacs Grade Proz. Na <sub>2</sub> O	Deutsche Grade Proz. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Englische (Newcastle) Grade	Französische (Descroizilles) Grade
0,5	0,85	0,51	0,79	26,5	45,31	26,85	41,88	52,5	89,76	53,19	82,98
1	1,81	1,01	1,58	27	46,17	27,35	42,67	53	90,61	53,70	83,77
1,5	2,56	1,52	2,37	27,5	47,02	27,86	43,46	53,5	91,47	54,20	84,56
2	3,42	2,03	3,16	28	47,88	28,36	44,25	54	92,32	54,71	85,35
2,5	4,27	2,54	3,95	28,5	48,73	28,87	45,04	54,5	93,18	55,22	86,14
3	5,13	3,04	4,74	29	49,59	29,38	45,83	55	94,03	55,72	86,93
3,5	5,98	3,55	5,53	29,5	50,44	29,89	46,62	55,5	94,89	56,23	87,72
4	6,84	4,05	6,32	30	51,29	30,39	47,42	56	95,74	56,74	88,52
4,5	7,69	4,56	7,11	30,5	52,14	30,90	48,21	56,5	96,60	57,24	89,31
5	8,55	5,06	7,90	31	53,00	31,41	49,00	57	97,45	57,75	90,10
5,5	9,40	5,57	8,69	31,5	53,85	31,91	49,79	57,5	98,31	58,26	90,89
6	10,26	6,08	9,48	32	54,71	32,42	50,88	58	99,16	58,76	91,68
6,5	11,11	6,59	10,27	32,5	55,56	32,92	51,37	58,5	100,02	59,27	92,47
7	11,97	7,09	11,06	33	56,42	33,43	52,16	59	100,87	59,77	93,26
7,5	12,82	7,60	11,85	33,5	57,27	33,94	52,95	59,5	101,73	60,28	94,05
8	13,68	8,10	12,64	34	58,13	34,44	53,74	60	102,58	60,79	97,84
8,5	14,53	8,61	13,43	34,5	58,98	34,95	54,53	60,5	103,44	61,30	95,63
9	15,39	9,12	14,22	35	59,84	35,46	55,32	61	104,30	61,80	96,42
9,5	16,24	9,63	15,01	35,5	60,69	35,96	56,11	61,5	105,15	62,31	97,21
10	17,10	10,13	15,81	36	61,55	36,47	56,90	62	106,01	62,82	98,00
10,5	17,95	10,64	16,60	36,5	62,40	36,98	57,69	62,5	106,86	63,32	98,79
11	18,81	11,14	17,39	37	63,26	37,48	58,48	63	107,72	63,83	99,58
11,5	19,66	11,65	18,18	37,5	64,11	37,98	59,27	63,5	108,57	64,33	100,37
12	20,52	12,17	18,97	38	64,97	38,50	60,06	64	109,43	64,84	101,16
12,5	21,37	12,68	19,76	38,5	65,82	39,00	60,85	64,5	110,28	65,35	101,95
13	22,23	13,17	20,55	39	66,68	39,51	61,64	65	111,14	65,85	102,74
13,5	23,08	13,68	21,34	39,5	67,53	40,02	62,43	65,5	111,99	66,36	103,53
14	23,94	14,18	22,13	40	68,39	40,52	63,22	66	112,85	66,87	104,32
14,5	24,79	14,69	22,92	40,5	69,24	41,03	64,01	66,5	113,70	67,37	105,11
15	25,65	15,19	23,71	41	70,10	41,54	64,81	67	114,56	67,88	105,90
15,5	26,50	15,70	24,50	41,5	70,95	42,04	65,60	67,5	115,41	68,39	106,69
16	27,36	16,21	25,29	42	71,81	42,55	66,39	68	116,27	68,89	107,48
16,5	28,21	16,73	26,08	42,5	72,66	43,06	67,18	68,5	117,12	69,40	108,27
17	29,07	17,22	26,87	43	73,52	43,57	67,97	69	117,98	69,91	109,06
17,5	29,92	17,73	27,66	43,5	74,37	44,07	68,76	69,5	118,83	70,41	109,85
18	30,78	18,23	28,45	44	75,23	44,58	69,55	70	119,69	70,92	110,64
18,5	31,63	18,74	29,24	44,5	76,08	45,08	70,34	70,5	120,53	71,43	111,43
19	32,49	19,25	30,02	45	76,94	45,59	71,13	71	121,39	71,93	112,23
19,5	33,34	19,76	30,82	45,5	77,80	46,10	71,92	71,5	122,24	72,44	113,02
20	34,20	20,26	31,61	46	78,66	46,60	72,71	72	123,10	72,95	113,81
20,5	35,05	20,77	32,40	46,5	79,51	47,11	73,50	72,5	123,95	73,45	114,60
21	35,91	21,27	33,19	47	80,37	47,62	74,29	73	124,81	73,96	115,39
21,5	36,76	21,78	33,98	47,5	81,22	48,12	75,08	73,5	125,66	74,47	116,18
22	37,62	22,29	34,77	48	82,07	48,63	75,87	74	126,52	74,97	116,97
22,5	38,47	22,80	35,56	48,5	82,93	49,14	76,66	74,5	127,37	75,48	117,76
23	39,33	23,30	36,35	49	83,78	49,64	77,45	75	128,23	75,99	118,55
23,5	40,18	23,81	37,14	49,5	84,64	50,15	78,24	75,5	129,08	76,49	119,34
24	41,04	24,31	37,93	50	85,48	50,66	79,03	76	129,94	77,00	120,13
24,5	41,89	24,82	38,72	50,5	86,34	51,16	79,82	76,5	130,79	77,51	120,92
25	42,75	25,32	39,51	51	87,19	51,67	80,61	77	131,65	78,01	121,71
25,5	43,60	25,83	40,30	51,5	88,05	52,18	81,40	77,5	132,50	78,52	122,50
26	44,46	26,34	41,09	52	88,90	52,68	82,19				

Spezifische Gewichte von Lösungen von kohlen-  
saurem Natron bei 15°.

Spez. Gewicht	Baumé	Gew.-Proz.		1 cbm enthält kg	
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10 aq.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10 aq.
1,007	1	0,67	1,807	6,8	18,2
1,014	2	1,33	3,587	13,5	36,4
1,022	3	2,09	5,637	21,4	57,6
1,029	4	2,76	7,444	28,4	76,6
1,036	5	3,43	9,251	35,5	95,8
1,045	6	4,29	11,570	44,8	120,9
1,052	7	4,94	13,323	52,0	140,2
1,060	8	5,71	15,400	60,5	163,2
1,067	9	6,37	17,180	68,0	183,3
1,075	10	7,12	19,203	76,5	206,4
1,083	11	7,88	21,252	85,3	230,2
1,091	12	8,62	23,248	94,0	253,6
1,100	13	9,43	25,432	103,7	279,8
1,108	14	10,19	27,482	112,9	304,5
1,116	15	10,95	29,532	122,2	329,6
1,125	16	11,81	31,851	132,9	358,3
1,134	17	12,61	34,009	143,0	385,7
1,142	18	13,16	35,493	150,3	405,3
1,152	19	14,24	38,405	164,1	442,4

**Natriumbicarbonat, Doppelkohlen-saures Natron.**

$$\text{NaHCO}_3 = 84,05; \text{L. k. W.} = 11 : 100.$$

Weißes, wasserlösliches Pulver oder harte, weiße, poröse Krusten. Es reagiert, selbst wenn es mit Kohlensäure vollständig gesättigt ist, gegenüber Lackmus alkalisch, gegenüber Phenolphthalein in konzentrierten Lösungen nahezu neutral, in verdünnten Lösungen infolge von Hydrolyse ebenfalls alkalisch. Beim Lagern an der Luft verliert das Pulver und die Lösung allmählich Kohlensäure und geht in normales Carbonat über. Die technische Ware ist meist durch Soda verunreinigt, außerdem durch etwas Ammoniak (Ammoniakverfahren). Chlorid und Sulfat sind nur in Spuren vorhanden. Thiosulfat dürfte heute wohl kaum noch darin vorkommen.

Bestimmung an nutzbarem Natron (alkalimetrischer Titer) und Soda. Man löst 5 g in ca. 100 ccm ausgekochtem und auf 15–20° abgekühltem, destilliertem Wasser unter Vermeidung von Umschütteln durch vorsichtiges Zerdrücken mittels eines

Glasstabes, setzt ca. 10 g reines Chlornatrium zu, kühlt auf etwa 0° ab, gibt Phenolphthalein zu und titriert mit n. Salzsäure<sup>1)</sup>, bis die Rötung eben verschwunden ist (= Sodagehalt); Verbrauch  $a$  cem n. Säure.

$$1 \text{ cem n. Säure} = 0,1061 \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$$

Darauf setzt man Methylorange zu und titriert mit der Säure bis zum Farbenumschlag weiter (= Bicarbonat); Verbrauch weitere  $b$  cem n. Säure.  $b-a$  cem zeigen das Bicarbonat an, wovon

$$1 \text{ cem n. Säure} = 0,08405 \text{ g NaHCO}_3.$$

$$a + b = \text{Gesamtalkalinität.}$$

Bei Vernachlässigung des Sodagehaltes kann direkt mit Methylorange titriert werden, auch sind dann die Lösungstemperatur und die übrigen Vorsichtsmaßregeln belanglos.

Anwendung. Sehr beschränkt. In einzelnen Fällen, wo eine alkalische Reaktion vermieden wird, z. B. beim Fixieren von Tonerde-, Chrom-, Zimbeizen auf decreusierter Seide. — Für die meisten Zwecke der Sodaanwendung ist das Bicarbonat, weil basenärmer, nicht am Platze, wie z. B. beim Abstumpfen des Alauns usw.

### **Natriumbisulfit, Doppelschwefligsaures Natron.<sup>2)</sup>**

$$\text{NaHSO}_3 = 104,11; \text{L. k. W.} = 25 : 100.$$

Das saure schwefligsaure Natrium kommt in verschiedener Form und Zusammensetzung in den Handel, fest und flüssig, mit geringerem und größerem Überschuß an freiem Schwefeldioxyd. Das feste Bisulfit bildet weiße Krystalle, die sich an der Luft unter Erhitzen zersetzen; es wird auch als Meta-Sulfit und Pyro-Sulfit bezeichnet. Die wässrige Lösung bildet eine farblose oder gelbliche (durch Spuren von Eisen gefärbte) nach Schwefeldioxyd riechende Flüssigkeit und wird meist mit einem Gehalt von 24 bis 25% Schwefeldioxyd, 38/40° Bé schwer, gehandelt.

Die B. A. & S. F. bringt zwei Lösungen, „Bisulfit A“ und „B“, sowie zwei feste Bisulfite als „Bisulfit fest“ und „Bisulfit in Pulver“ in den Handel. Beide Lösungen, Bisulfit A und B, sind hinsichtlich ihrer Konzentration (38/40° Bé), sowie ihres Ge-

<sup>1)</sup> Nach Lange soll die Bürettenspitze in die Lösung eintauchen.

<sup>2)</sup> Der veraltete Name „Leucogen“ dürfte wohl kaum mehr angetroffen werden.



haltes an Schwefeldioxyd, der 24–25% beträgt, gleich; unterscheiden sich aber dadurch wesentlich voneinander, daß die Marke A ein saures, freie schweflige Säure haltendes Bisulfit darstellt, während Bisulfit B gewöhnlich noch 0,5–1% neutrales Sulfrit enthält. Infolge seines Gehaltes an freier schwefliger Säure kann die Marke A nicht (wie B) in eisernen Gefäßen verschickt werden, sondern gelangt in Emballagen aus Holz zum Versand. „Bisulfit fest“ ist eine feuchte Krystallmasse, die 60–62% Schwefeldioxyd enthält und stark danach riecht. Der Luft ausgesetzt, verliert das Produkt unter gleichzeitiger Oxydation beständig an schwefliger Säure, hält sich dagegen unter Verwendung geeigneter Emballage, z. B. in verlöteten Bleiblechtrommeln, ziemlich gut. „Bisulfit in Pulver“ ist im Gegensatz zu „Bisulfit fest“ ein vollkommen trockenes, sandiges Krystallpulver, das trotz seines Gehaltes von 60–62%  $\text{SO}_2$  geruchlos und an trockener Luft vollständig beständig gegen Oxydation ist. Es kommt daher in hölzernen Emballagen zum Versand und kann unverändert aufbewahrt werden, sofern nur auf trockene Lagerung Rücksicht genommen wird.

Von beiden letzteren Produkten, die namentlich zur Verbilligung der Frachten an Stelle der flüssigen Bisulfite eingeführt sind, gebührt dem Pulver trotz seiner etwas schwereren Löslichkeit bei weitem der Vorzug.

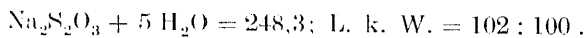
Gehaltsbestimmung. Die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure, der freien, der halbgebundenen und der normalgebundenen schwefligen Säure, des Gesamtwirkungswertes und der Basizität ist bereits unter Schweflige Säure (s. S. 87) ausführlich besprochen worden.

Verunreinigungen. Als Hauptverunreinigungen kommen Eisen und Schwefelsäure vor. Der Eisengehalt soll bei gutem Handelsbisulfit 0,008% nicht überschreiten, bleibt aber meist weit hinter dieser Zahl zurück. Über den Schwefelsäuregehalt lassen sich keine Normen aufstellen. In frischem Bisulfit ist Schwefelsäure mitunter nur in geringen Spuren vorhanden, in älteren Fabrikaten oft sehr große Mengen von 5, 10% und mehr. Man wird deshalb darauf zu achten haben, stets möglichst frische Ware zu erhalten und tunlichst von der produzierenden Fabrik selbst, mit Übergehung des Zwischenhandels, zu kaufen.

Anwendung. Das feste und flüssige Bisulfit wird in großen Mengen zum Bleichen der Wolle verwendet. Dabei ist zu be-

merken, daß bei Anwendung dieses Bleichmittels, wie auch bei schwefliger Säure, das Weiß nicht haltbar ist, sondern „zurückgeht“. Ferner wird es im großen Maßstabe zur Herstellung von Hydrosulfit und für die Hydrosulfitküpe gebraucht; als Beigabe ins Spülbad bei der Permanganatbleiche zwecks Entfernung des Mangansuperoxydes von der Faser, desgleichen als „Antichlor-Ersatz“ zur Entfernung der letzten Reste von Hypochlorit aus der Faser, als Zusatz zu Zinkstaub-Ätzipasten im Woll- und Seideindruck, zum Löslichmachen verschiedener Alizarinfarben (Coerulein, Alizarinblau u. a. m.), für verschiedene Reduktionszwecke (z. B. der Chromsäure zu Chromoxyd), zum Assouplieren der Seide, zum Decolorieren von Gerbstoffextrakten (Sumach-Extrakt, Gallus-Extrakt), zur Darstellung anderer Sulfite durch Umsetzung. — Das normale Sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) wird nur in seltenen Fällen, z. B. als Reserve für Anilinschwarz, als Zusatz zu Natriumthiosulfat benutzt. — Außer den Natriumsalzen kommt noch die sog. „Sulfitlauge“ mitunter zur Anwendung, welche im wesentlichen aus Calcium oder Magnesiumsulfit in wässriger schwefliger Säure mit mehr oder weniger Schwefelsäure besteht. — Aus den Abfällen der Papierfabrikation durch Einwirkung von Calciumsulfit auf Holzstoff wird ein Produkt hergestellt, das im wesentlichen aus ligninsulfosaurem Kalk besteht. In reiner Form wird es von Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. als „Lignorosin“<sup>1)</sup> in den Handel gebracht. Es dient hauptsächlich als Hilfsmittel bei dem Chromsud der Wolle (3% Lignorosin,  $1\frac{1}{4}\%$  Kaliumbichromat, 1% Schwefelsäure 66° Bé) und reduziert sämtliche Chromsäure nach  $1\frac{1}{2}$ stündiger Kochdauer vollständig zu Chromoxyd.

### Natriumthiosulfat, Unterschwefligsaures Natron, Antichlor.



Reines Salz soll sich ohne alle Trübung in Wasser lösen, mit Chlorbarium keinen Niederschlag geben (was auf Sulfat, Sulfit oder Carbonat deuten würde) und Phenolphthalein nicht

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1898, 245; 1899, 68; 1902, 119. Die als „ligninsulfosaure Kalk“ bezeichnete Verbindung ist von absolut unbekannter Konstitution; auch erscheint es noch unklar, inwieweit überhaupt in der Verbindung der Charakter eines Sulfites vorliegt.

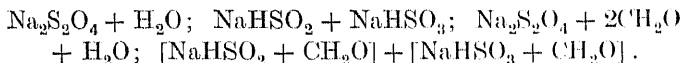
röten (Carbonat). Auch Chlorid und Sulfid sind höchstens in Spuren zugegen. Aus der Lösung des Thiosulfats wird durch Zusatz von Salzsäure Schwefel als feinst präcipitiertes Pulver (Schwefelmilch) abgeschieden.

**Gehaltsbestimmung.** Der Gehalt an Thiosulfat wird durch Titration mit Jodlösung festgestellt:  $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{J} = 2 \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . 25 g des Salzes werden zu 1 l gelöst und 25 ccm der Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung titriert.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,02483 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

**Anwendung.** Die Anwendung dieses Salzes ist eine beschränkte. Es wird beispielsweise in der Baumwoll- und Leinenbleicherei zur Absorption des überschüssigen freien Chlors bzw. des Hypochlorits benutzt, daher die Bezeichnung „Antichlor“. In vielen Fällen wird es hierbei durch das billigere Bisulfit ersetzt. Eine weitere Anwendung beruht in der Niederschlagung von Schwefel zum Beizen der Wolle; ferner dient es in der Kattundruckerei zum Fixieren von Metalloxyden, zum Reservieren des Anilinschwarz, zum Beizen der Seide zusammen mit Alaun (6 bis 8% Alaun, 4% Thiosulfat), beim Färben der Wolle mit Eosin. Auch ist es zur Erhöhung der Lichtechtheit von substantiven Färbungen vorgeschlagen worden, wobei die gefärbte Ware in 10proz. Lösung getränkt wird. Durch Auswaschen geht die Wirkung wieder verloren.

**Natriumhydrosulfit, Natriumsulfoxylat:  
Natriumhydrosulfitformaldehyd, Formaldehyd-  
natriumsulfoxylat.**



Die Konstitution der hydroschwefligen Säure und der Hydrosulfite ist teilweise noch Gegenstand wissenschaftlicher Forschungen<sup>1)</sup>. Nach dem heutigen Stande dieser Frage ist die freie hydroschweflige Säure im freien Zustande nicht existenzfähig, während das technische Natriumsalz die obige Bernthsensche

<sup>1)</sup> Bernthsen, Berl. Ber. 1900, 127; Henri Schmid, Bull. Mulh. 1904, 63; Baumann, Thesmar, Frossard, Bull. Mulh. 1904, 348 und Zeitschr. f. Farben- und Textil-Industrie 1905, 392. Schützenberger u. a. m.

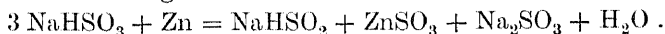
Formel ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) besitzt, die man sich zerlegt in  $\text{NaHSO}_2$  und  $\text{NaHSO}_3$  vorstellen kann. Die Verbindung  $\text{NaHSO}_2$ , die dann den Namen Bihydrosulfit erhalten würde, besitzt die ausgesprochene Reduktionswirkung.

Das Hydrosulfit wird durch Reduktion von Natriumsulfit mit metallischem Zink erhalten, wobei der Prozeß verläuft

nach Berntsen:



nach Schützenberger:



Nach Baumann, Thesmar und Frossard) verläuft der Prozeß in drei Phasen:

1.  $\text{Zn} + 2 \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{ZnS}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}] + \text{Na}_2\text{SO}_4;$
2.  $[\text{ZnS}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}] + \text{Na}_2\text{CO}_3 = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}] + \text{ZnCO}_3;$
3.  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}] + 2 \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$   
 $= [\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}] + [\text{NaHSO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}].$

Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn das Verhältnis der Ausgangsmaterialien so gewählt wird, daß  $\text{ZnS}_2\text{O}_4$  entsteht.

Früher wurde das Hydrosulfit von dem Verbraucher selbst hergestellt<sup>1)</sup>, die Selbstherstellung tritt aber immer mehr in den Hintergrund, seitdem im Handel haltbare Hydrosulfite bzw. Formaldehyd-Hydrosulfite zu haben sind. Die haltbaren Handelsprodukte besitzen vor Hydrosulfitlösungen den Vorteil des gleichbleibenden Wirkungswertes. Besonderen Wert haben die Hydrosulfite durch die wesentlich haltbarere Formaldehydverbindungen erlangt, deren wirksames Agens das Formaldehyd-Natriumsulfoxyolat ( $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) ist. In jüngster Zeit sind weitere wertvolle Beobachtungen gemacht worden, dahingehend, daß ein Zusatz aromatischer Amidobasen (Anilin, o-Toluidin, Nylidin, o-Anisidin,  $\alpha$ -Naphthylamin usw.) in Ge-

<sup>1)</sup> 1 kg Zinkstaub wird allmählich in ein Gemisch von 10 l Bisulfit 35° und 10 l Wasser in der Kälte eingetragen, gut gerührt, absetzen gelassen und die klare Lösung abgegossen. Zum Abziehen der Farben nimmt man auf 100 l Wasser 5–6 l Hydrosulfitlösung und  $\frac{1}{2}$  l Essigsäure, zieht bei 50–60°  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde um. Die Lösungen oxydieren sich an der Luft und müssen gut verschlossen aufbewahrt werden. — Durch Zusatz von Soda zu diesem Zinkhydrosulfit wird das Natriumsalz erhalten.

meinschaft mit Natriumsulfoxylat-Formaldehyd die Wirkung des letzteren noch erhöht<sup>1)</sup>. Ferner wurde von den Farbwerken das Hydrosulfitaceton bzw. Sulfoxylataceton als ein noch stärker wirkendes Agens erkannt. Das letzte Wort in der Hydrosulfit-Technik ist noch nicht gesprochen.

**Handelsmarken.** Unter den sehr zahlreichen Handelsmarken seien folgende wichtigsten erwähnt. Die B. A. & S. F. stellt her: Hydrosulfit fest BASF, Rongalit C, Rongalit CW. Letztere Marke enthält außer dem Formaldehyd-Natriumsulfoxylat noch ein weißes Pigment und dient namentlich zum Weißätzen von Wolle. Das ätzende Agens der beiden Rongalitmarken ist  $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . — Cassella & Co. fabrizieren nachstehende Hauptmarken. Hyraldit C extra und A (hauptsächlich für Baumwolle bestimmt), Hyraldit CW extra und W (hauptsächlich für Wolle, Seide, Halbwolle und Halbseide bestimmt). Sie enthalten zur Erhöhung der Wirkung Zinkoxyd. Hyraldit spezial (hauptsächlich zum Ätzen von Naphthylaminbordeaux auf Baumwollstoff bestimmt, aber auch überall da anwendbar, wo Hyraldit C extra, mit dem es in Stärke übereinstimmt, verwendet wird). — Die Farbwerke Höchst fabrizieren: Hydrosulfit O in Teigform mit ca. 10–11%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , Hydrosulfit MLB Teig mit der 3–4fachen Stärke von Hydrosulfit O, Hydrosulfit MLB Pulver mit ca. 80%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; ferner formaldehydhaltige Produkte: Hydrosulfit NF (etwa 44%  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ), Hydrosulfit NFW (enthält als Blendmittel Zinkweiß, sonst mit der Marke NF identisch), Hydrosulfit NFX (wie NFW nur statt Zinkweiß Lithoponzusatz, ist säurebeständiger als NFW), Hydrosulfit NF konz. (etwa 88%  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , ist haltbarer und doppelt so wirksam als NF), Hydrosulfit AZ (basische Zinkhydrosulfit-Aldehydverbindung, als Abziehmittel empfohlen). — Ähnlich sind die „Z“-Marken der anderen Firmen, z. B. Hyraldit Z von Cassella, Zinksulfoxylate, die hauptsächlich zum Abziehen von Farben benutzt werden. Die Marken „spezial“, z. B. Rongalit spezial der B. A. & S. F. enthalten einen katalytisch wirkenden Zusatz wie Indulinscharlach. „Decrolin“ und „Blankit“ der B. A. & S. F. sind auch Hydrosulfitprodukte, die für spezielle Zwecke empfohlen werden.

<sup>1)</sup> Vgl. Henri Schmid, Bull. Mulh. 1906, 222 und Zeitschr. f. Farbenindustrie 1907, 57.

**Chemische Untersuchung.** Die Feststellung, ob ein reines natrium- oder zink-, kalkhaltiges Hydrosulfit vorliegt, geschieht auf gewöhnlichem analytischen Wege nach dem Glühen, Zersetzen mit Säure usw. — Formaldehyd läßt sich beim Erhitzen durch den Geruch entdecken. Bei  $120^\circ$  beginnt das reine Bihydrosulfit-Formaldehyd sein Krystallwasser abzugeben und bei  $125^\circ$  beginnt Formaldehyd (und Schwefelwasserstoff) zu entweichen. — Die Hauptbestimmung, die den Wert des Produktes bedingt, ist die des Gehaltes an Sulfoxylat. Die Berechnung kann verschieden erfolgen: bei Natriumhydrosulfit auf  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , bei der Formaldehydverbindung auf das wirksame Agens  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$  oder als Wirkungswert auf das Quantum reduzierten Indigotins; in letzterem Falle wird das von 1 T. Hydrosulfit reduzierte Indigotin angegeben. Diese Berechnungsmethode, die sich einer Hauptverwendung des Produktes anpaßt, dürfte für praktische Zwecke die übersichtlichste sein. Ein bestimmter Gehalt wird von den Fabriken meist nicht garantiert, sondern nach bestimmtem, feststehendem Typ verkauft.

**Quantitative Bestimmungen.** a) Kupfermethode. Eine sehr gute, aber umständliche Methode ist die von Baumann, Thesmar und Frossard<sup>1)</sup> ausgearbeitete. Sie gründet sich auf die Tatsache, daß das Formaldehyd-Natriumhydrosulfit bei mäßiger Wärme und in Gegenwart eines starken Ammoniaküberschusses gespalten wird unter Freiwerden von Hydrosulfit, welches ammoniakalisches Kupferoxyd quantitativ reduziert und dabei in Sulfit übergeht.

b) Indigomethode. Allgemeiner eingeführt ist die Indigoreduktionsmethode. Man kann hierbei entweder die Hydrosulfitlösung mit Indigosulfosäurelösung oder umgekehrt titrieren. Je nachdem, ob man Natriumhydrosulfit oder Natriumhydrosulfit-Formaldehyd titriert und auf diese berechnet, nimmt man zweckmäßig Indigolösungen von verschiedenem Gehalt, welcher sich aus folgendem Wertverhältnis ergibt:

0,1505 g Indigo chemisch rein entspricht 0,1 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

0,1705 g Indigo chemisch rein entspricht 0,1 g  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Rev. gén. d. matières colorantes 1904, 354; Bull. Mulh. 1904, 348; Zeitschr. f. Farben- und Textilindustrie 1905, 292.

Man löst demnach für die Titrations des ersteren 15,05 g bzw. 1,505 g Indigo (100 proz.), für diejenigen des zweiten 17,05 bzw. 1,705 g Indigo zu 1 l. Es entsprechen dann 10 bzw. 100 cem der Indigolösung 0,1 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bzw. 0,1 g  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Der Indigo wird entweder (s. S. 39) mit der 6–7fachen Menge Schwefelsäuremonohydrat bei 40–50° oder in 1–2 Stunden im Dampfbade mit 66° Schwefelsäure bei ca. 95° C gelöst, verdünnt, filtriert und auf Volumen gebracht.

Hydrosulfit flüssig und fest<sup>1)</sup>. 1 cem flüssigen oder 0,4 g festen Hydrosulfits (20 cem einer Lösung von 10 g Hydrosulfit fest und 5 cem Natronlauge 40° in  $\frac{1}{2}$  l) läßt man aus einer Pipette in ein Kölbchen mit 20 cem destillierten Wassers am Boden unter dem Wasser auslaufen und titriert mit Indigolösung (15,05 : 1000) bis die Flüssigkeit in blaugrün umschlägt. Die Titration muß möglichst rasch unter vorsichtigem Umschwenken geschehen. Hat man die Zahl der verbrauchten cem durch die erste Titration festgestellt, so läßt man bei einer zweiten Titration fast die ganze Menge Indigolösung in starkem Strahl rasch zulaufen, so daß nur noch wenige Tropfen zur Beendigung der Titration genügen. Je 1 cem verbrauchter Indigolösung entspricht 0,01 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , oder (bei Anwendung von 1 cem flüssigen Hydrosulfits): die verbrauchten cem Indigolösung zeigen die Menge  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in 100 cem an; bei Anwendung von 0,4 g festen Hydrosulfits zeigen die verbrauchten cem Indigolösung, mit 2,5 multipliziert, den Prozentgehalt an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  an.

Formaldehyd-Hydrosulfit. Cassella & Co.<sup>2)</sup> benutzen eine Indigocarminlösung mit genau 1,705 g Indigo (100 proz.) im l und arbeiten wie folgt. 10 g Hydrosulfit werden zu 1 l gelöst. 100 cem obiger Indigolösung werden unter Zusatz von 10 cem Eisessig in einem Erlenmeyer-Kolben von 250 cem Inhalt 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Gegen Ende des Erhitzens wird Leuchtgas eingeleitet und dann unter Leuchtgasabschluß heiß mit der Hydrosulfitlösung (1 : 100) bis zur Entfärbung der Indigolösung titriert. 100 cem der Indigolösung oder 0,1705 g chemisch reines Indigotin

<sup>1)</sup> Privatmitteilung der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst.

<sup>2)</sup> Privatmitteilung der Firma Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M.

entsprechen 0,1 g chemisch reinem Natriumsulfoxyat ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ). In den verbrauchten cem Hydrosulfitlösung ( $y$  cem) ist also 0,1 g chemisch reines Natriumsulfoxyat enthalten oder  $\frac{1000}{y} =$  Prozente chemisch reines Natriumsulfoxyat ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ).

Zinksulfoxyate werden in folgender Weise titriert. 14 g Substanz (etwa Hyraldit Z), 90 g Chlorammonium und 60 cem Ammoniak (25 proz.) werden kalt zu 1 l gelöst und filtriert. 100 cem obiger Indigolösung und 10 cem Eisessig werden wie vorhin mit der filtrierten Lösung titriert. Die Berechnung kann auch hier auf Natriumsulfoxyat erfolgen. Bei Zinksulfoxyat liegt keine genau analysierbare Verbindung vor, es kann aber, falls auf Zinksulfoxyat berechnet werden soll, das Äquivalentgewicht 168,4 zugrunde gelegt werden  $\left( \text{O} \begin{array}{l} \text{ZnHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \\ \text{ZnHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \end{array} \right)$ .

Wenn nun  $a$  die Einwage (14 g) und  $b$  die verbrauchten cem Hydrosulfitlösung für 100 g Indigolösung bedeuten, so stellt  $\frac{10930}{a \cdot b} =$  den Prozentsatz Zinksulfoxyat dar (Natriumsulfoxyat 154 : Zinksulfoxyat 168,4 = 100 : 109,3).

Die *Hauptverunreinigungen* der Hydrosulfitverbindungen sind überschüssiges Wasser und Bisulfit, sowie Sulfit und Sulfat. So fanden Baumann, Thesmar und Frossard in einem Handelsprodukt 42,1%  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , ferner 54,5%  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (während ein äquimolekulares Gemenge nur 41,6% ergeben sollte) und 3,4% Beimengungen (Sulfit, Sulfat) und Wasser, welches Produkt also einen Gehalt von 83,7% (42,1 + 41,6) Hydrosulfit-Formaldehyd ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ) entsprechen würde.

Anwendung. Die Hydrosulfite und Doppelverbindungen derselben gehören zu den wichtigsten Errungenschaften, die auf dem Gebiete der Textilveredelungsindustrie in den letzten Jahren zu verzeichnen gewesen sind. — Die einfachen Hydrosulfite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) besitzen besonders große Bedeutung für die Küpferei (Indigo, Indanthrenfarbstoffe) und durch die Einführung des haltbaren Natriumhydrosulfits von gleichmäßiger Zusammensetzung ist die Führung der Hydrosulfitküpe wesentlich



lich vereinfacht worden. Die Stärke des Handels-Natriumhydrosulfits in Pulver erhält aus folgenden Verhältnissen bei Küpenansätzen mit Indigo; man nimmt durchschnittlich für eine Küpe für Wolle: 1 kg Indigo in Pulver und 1 kg Hydrosulfid konz. B. A. & S. F. in Pulver; für eine Küpe für Baumwolle: 1 kg Indigo in Pulver und 0,8 kg Hydrosulfid konz. B. A. & S. F. in Pulver. Bei diesen Ansätzen enthalten die Küpen noch den nötigen Überschuß an Reduktionsmittel<sup>1)</sup>. — Die Doppelverbindungen des Hydrosulfits mit Formaldehyd (und neuerdings mit Aminen, Aceton usw.) besitzen besonderen Wert für die Ätz- und Abzieh-technik. Diese Verbindungen haben sich als Hilfsmittel par excellence bei dem Ätz- und Buntätzdruck für sämtliche Fasern eingeführt und haben wegen der prompten Wirkung, Schonung der Faser und leichten Handhabung die meisten anderen Reduktions-ätzen (Zinnsalz, Zinkstaub) zum großen Teil verdrängt.

Die Art und Weise der Anwendung kann eine sehr verschiedene sein und besonders die letzten Jahre haben viel Neues gebracht. So sind beispielsweise zum Zwecke des Ätzens von Naphthylaminbordeaux, welches am meisten dem Angriff durch Reduktionsmittel von allen seinen Anverwandten widersteht, folgende Mittel vorgeschlagen worden. 1. Zinkhydrosulfid; 2. alkalische Ätze, bestehend aus einfachem Natriumhydrosulfid in Gegenwart eines Überschusses von Ätznatron und von Glycerin (Baumann, Thesmar, Frossard); 3. die Ätze mittels Hydrosulfid oder Formaldehyd-Hydrosulfid in Gegenwart von Eisenoxydalkaliglycerin (Baumann und Thesmar); 4. die neutrale Ätze mittels Rongalit (C unter Zusatz von Eisencitrat, Natriumnitrit und Natriumricinat (Baumann und Thesmar); 5. die katalytischen Farbstoffe wie Setopalin und neuerdings besonders Indulinscharlach (B. A. & S. F.<sup>2)</sup>), welche in ganz geringen Mengen die Ätzwirkung der Sulfoxylate erhöhen; 6. das Naphthol R<sup>3)</sup> von Cassella, welches, bei der Präparation in Gemeinschaft mit dem gewöhnlichen  $\beta$ -Naphthol verwendet, beim Kuppeln mit diazotiertem  $\alpha$ -Naphthylamin ein durch Rongalit oder konzentriertes Hyraldit leicht ätzbares Bor-

1) Indigobroschüre d. B. A. & S. F.

2) Die Marke „Rongalit spezial“ repräsentiert ein solches mit Indulinscharlach versetztes Rongalit.

3) Mischung von Naphthol und 2.7-Naphtholsulfosäure.

deaux liefert; 7. Solidogen<sup>1)</sup> der Farbwerke Höchst, welches als Präparation für Bordeaux Verwendung findet, das durch Hydrosulfit NF konz. bzw. Rongalit C geätzt werden soll; 8. Rodogen derselben Firma, welches als Präparation oder als Bestandteil der Ätzfarbe bestimmt ist; 9. die aromatischen Amidobasen<sup>2)</sup> (Anilin, Toluidin, Xylidin,  $\alpha$ -Naphthylamin, o-Anisidin usw.), welche als Zusatz zu der Ätzfarbe dienen und denen die Manufaktur Prochoroff noch Ammoniumoxalat zusetzt; 10. der überhitzte Dampf, welcher den Angriff des Bordeaux stark begünstigt (patentierter Apparat von Simon und Weckerlin). Von diesen Hilfsmitteln dürfte die staunenswerte Einwirkung von Indulinscharlach (5.) von allergrößter Bedeutung sein, aber auch das Höchster Rodogen und der Zusatz aromatischer Amidobasen zu den Hydrosulfiten dürften den Anforderungen der Technik voll auf genügen. — Von der Anwendung des Kalkhydrosulfits ist man wohl ganz allgemein abgekommen.

### Schwefelnatrium, Natriumsulfid.

$\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O} = 240,24$ ; leicht wasserlöslich.

Das Schwefelnatrium kommt meist als kristallisiertes, wasserhaltiges, gelb-braunes Produkt, bisweilen auch als calcinierte Ware in Form von grauen bis grauschwarzen, unregelmäßigen Stücken in den Handel. Es zieht aus der Luft Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff an und zerfließt dabei unter teilweiser Umwandlung in kohlensaures und schwefelsaures Natron. Es ist daher gut verschlossen und nicht zu lange zu lagern. Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen aus freiem Alkali und Thiosulfat. Bei seiner Beurteilung kommt es auf den Gehalt an Sulfid, auf möglichst gute Löslichkeit (Eisen) und möglichstes Fehlen größerer Mengen freien Alkalis an.

Gehaltsbestimmung. Die Methode von Battégay<sup>3)</sup> beruht auf der Fällungstitration mit Zinkvitriollösung und Cadmiumsulfatpapier als Indicator. Man löst 40–50 g des Musters zu 1 l

<sup>1)</sup> Solidogen ist das Einwirkungsprodukt einer Anilinbase (z. B. Xylidin) auf Formaldehyd (D. R. P. 130 034). Es schwächt etwas die Faser, was Rodogen, ein Produkt von analoger Zusammensetzung, nicht tut.

<sup>2)</sup> Versieg. Schreiben der Manufakturen Zündel und Prochoroff, s. Bull. Mulh. 1906, 222.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Farben- und Textilchem. 1903, 349.

und titriert in 50 ccm dieser Lösung nach Zusatz von etwas Phenolphthalein zunächst das überschüssige Alkali bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit verdünnter Essigsäure ab, damit kein Zinksalz durch Alkali absorbiert wird. Alsdann läßt man so lange Zinkvitriollösung ( $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ) von bestimmtem Gehalte zufließen, bis alles Natriumsulfid in das unlösliche Zinksulfid übergeführt ist. Um diesen Augenblick zu erkennen, bedient man sich am zweckmäßigsten Cadmiumsulfatpapiers als Indicator. Man betupft weißes dickes Löschpapier (kein gewöhnliches Filtrierpapier) mit einer konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat und bringt von Zeit zu Zeit einen Tropfen der titrierten Flüssigkeit auf die frisch erzeugten Flecke. Solange Alkalisulfid vorhanden ist, entsteht gelbes Cadmiumsulfid. Man erkennt bei einiger Übung das Ende der Reaktion sehr genau. Die Anwendung von Cadmiumsulfatpapier ist alkalischer Bleilösung vorzuziehen. Die Tüpfelprobe mit letzterer muß nach Lunge<sup>1)</sup> so geschehen, daß je ein Tropfen beider Lösungen nebeneinander auf Filtrierpapier aufgetragen wird, so daß sich nur die Ränder der auslaufenden Flüssigkeiten berühren. — Zur Titration verwendet Battegay  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{2}{5}$ -n. Zinkvitriollösung, doch dürfte für technische Analysen eine  $\frac{1}{2}$ -n. Lösung genügen. Zur Herstellung einer  $\frac{1}{2}$ -n. Zinkvitriollösung löst man 71,875 g chemisch reines Salz ( $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ) zu 1 l.

1 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Zinkvitriollösung = 0,06005 g  $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$ .

1 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Zinkvitriollösung = 0,01952 g  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Anwendung. Schwefelnatrium dient als Zusatz beim Lösen und Färben mit Schwefelfarben. Zu den sogenannten Schwefelfarben gehören beispielsweise die „Schwefel“- „Thiogen“- „Thiophenol“- „Katigen“- „Immedial“- „Pyrogen“- „Kryogen“- Farbstoffe, das Echtschwarz und das Anthrachinonschwarz der B. A. & S. F., das alte Vidalschwarz usw. Zum Lösen der Farbstoffe nimmt man meist gleiche Teile Farbstoff und Schwefelnatrium; für manche Produkte, beispielsweise die flüssigen Thiogenschwarz der Farbwerke Höchst wird weniger, für andere schwefelnatriumarme, konzentrierte Produkte — mehr Schwefelnatrium genommen. Man verwendet meist das wasserhaltige Schwefelnatrium.

<sup>1)</sup> Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 2, 392.

**Chlorsaures Natron, Natriumchlorat,** $\text{NaClO}_3 = 106,5$ ; L. k. W. = 100 : 100.

Das chlorsaure Natrium ist nicht immer von so großer Reinheit wie das entsprechende Kaliumsalz; immerhin kommt heute ein Produkt auf den Markt, welches allen technischen Anforderungen genügt. Seine Hauptverunreinigungen sind Alkalichloride und Calciumchlorid, eventuell auch Eisensalze.

**Gehaltsbestimmung.** Der Gehalt an Chloratchlor, im Gegensatz zum Chloridchlor, wird wie beim Kaliumchlorat bestimmt (s. d.).

**Anwendung.** Seiner guten Wasserlöslichkeit wegen wird dem Natriumsalz oft der Vorzug vor dem Kaliumsalz gegeben. Während sich ersteres in dem gleichen Wasserquantum löst, werden vom Kaliumsalz bei 20° nur 7 T. in 100 T. Wasser gelöst. Es kann deshalb leicht vorkommen, daß das in der Wärme gelöste Kaliumsalz in der Kälte oder auf Zusatz von Verdickungsmitteln sich wieder ausscheidet und zu Unzuträglichkeiten Veranlassung gibt. — Das Natriumchlorat findet Anwendung als Oxydationsmittel bei der Erzeugung von Anilinschwarz, als Ätzmittel für Alizarinfarben, als Zusatz zu manchen Druckfarben in der Wolldruckerei.

**Unterchlorigsaures Natron, Natriumhypochlorit.  
Chlorsoda, Eau de Javelle.** $\text{NaOCl} = 74,5$ ; nur in Lösung haltbar.

Die Natriumhypochloritlauge, auch „Bleichlauge“ genannt, war früher das ursprüngliche „Eau de Labarraque“, während die korrespondierende Kaliumlauge das ursprüngliche „Eau de Javelle“ war. Heute wird die das Natronsalz zugrunde habende Lauge fast allgemein auch als Eau de Javelle bezeichnet. Das reine wasserfreie Salz ist nicht isolierbar, die wässrige Lösung auch nicht haltbar; beim Erhitzen zerfällt das Hypochlorit in Chlorid und Chlorat. Infolge der geringen Haltbarkeit, der starken Verdünnung und der damit verbundenen großen Frachtkosten kommt das Produkt als Handelsprodukt wenig in Frage. Außerdem ist seine Selbstherstellung eine so einfache, daß jede größere Bleicherei sich die Lauge selbst bereiten kann.

Bereitung der Lauge. Zur Herstellung 1° Bé starker Lauge wird 1 kg Chlorkalk in einem geeigneten Gefäße mit  $2\frac{1}{2}$  l Wasser angeteigt und gut zerrieben; dann wird unter fortwährendem Umrühren konzentr. Sodalösung (enthaltend 700 g calcinierte Soda) zugegeben. Der Brei wird mit 3 l Wasser versetzt, gut umgerührt und der weiße Niederschlag absitzen gelassen. Die klare Flüssigkeit gießt man ab und stellt sie mit Wasser auf 1° Bé ein. — Nach denselben Verhältnissen können auch stärkere Lösungen bereitet werden.

Gehaltsbestimmung. Der Wert der Bleichlauge hängt in erster Linie von dem Gehalt an „wirksamem Chlor“ ab, in zweiter Linie von den anwesenden Verunreinigungen und dem überschüssigen Alkali. Das wirksame Chlor kann nach einer der unter Chlorkalk besprochenen Methoden quantitativ bestimmt werden, die einzelnen Beimengungen können wie bei elektrolytischen Laugen bestimmt werden (s. d.).

Betriebskontrolle. Zur Kontrolle eines regelmäßigen Hypochloritbetriebes kann man die Methode von Bauer<sup>1)</sup> anwenden: Man bedient sich einer „Chlorröhre“ von  $1\frac{1}{2}$  cm lichter Weite und 50 cm Länge und einer in 0,2 cm geteilten „Natronbürette“; an Chemikalien werden gebraucht: Salzsäure, Jodkalium- und Natriumthiosulfatlösung, von welcher letzterer 1 cem = 1 mg Chlor entspricht und welche in die Natronbürette gefüllt wird. Die Chlorröhre wird mit 10 cem Chlorflotte aus der Bleicherei gefüllt und einige cem Jodkaliumlösung zugegeben, bis bei leichtem Umschwenken keine weitere Bräunung oder Trübung erfolgt; alsdann werden noch einige cem Salzsäure zugesetzt, bis die zuerst trübe braune Lösung ganz klar geworden ist. Nun läßt man zuerst schneller, dann tropfenweise Thiosulfat zufließen, bis die unter mäßigem Schütteln allmählich heller gewordene Farbe verschwindet und plötzlich in Wasserblau umschlägt. Jedes cem Natriumthiosulfatlösung entspricht 1 mg Chlor in 10 cem Flotte.

Anwendung. Als Bleichmittel für pflanzliche Fasern wie Baumwolle und Jute an Stelle von Chlorkalk, zum Chloren der Wolle und in vereinzelt Fällen zum Bleichen der Kunstwolle. Es hat vor dem Chlorkalk den Vorzug der besseren Auswaschbarkeit und verträgt ein nachträgliches Schwefelsäurebad, welches

<sup>1)</sup> Dinglers Polyt. Journ. 1884, 251, 276.

beim Chlorkalk wegen der Ausscheidung von Gips zu vermeiden ist. Über die Intensität der Wirkung im Vergleich zu Chlorkalk sind die Ansichten geteilt; man wird aber wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die „Chlorsoda“ in den meisten Fällen energischer wirkt als der Chlorkalk. Die Chlorsodalösungen müssen kalt angewendet werden, und es genügt fast immer eine Konzentration von 1° Bé. Wegen des höheren Preises gegenüber Chlorkalk wird es seltener angewandt wie dieses, zuweilen auch in Mischungen mit demselben, d. h. Chlorkalklösungen mit partieller Umsetzung in Chlorsoda. Zu solchen Mischungen ist auch das unter dem Namen „Chlorozon“ früher bekannte Bleichmittel zu rechnen.

### **Bleichflüssigkeiten und elektrolytische Laugen.<sup>1)</sup>**

Die „Bleichflüssigkeiten“ bestehen im wesentlichen aus Gemengen von Hypochloriten und Chloriden, in vielen Fällen mit freier unterchloriger Säure. Die Basis derselben kann Kalk, Kali, Natron, auch Magnesia, Zink u. dgl. sein. Gleichviel, ob sie durch Doppelzersetzung von Chlorkalk mit anderen Salzen oder durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch, Soda u. a. oder durch Elektrolyse von Chloriden dargestellt worden sind, werden wir als ihre Bestandteile finden: Hypochlorit, Chlorid, freie unterchlorige Säure, Chlorat, mit den Basen: Alkalien, Kalk usw., und zwar können Carbonate und Ätzalkalien vorhanden sein.

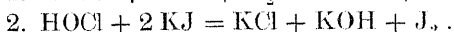
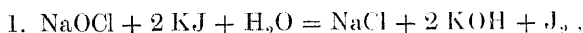
Wirksames Chlor. In den meisten Fällen handelt es sich nur um die Bestimmung des wirksamen bzw. bleichenden Chlors, welche genau wie bei Chlorkalk ausgeführt wird (s. d.). Es kann von unterchlorigsauren Salzen oder aber von freier unterchloriger Säure herrühren.

Freie unterchlorige Säure. Da die freie Säure und die Salze einen sehr verschiedenen Bleichwert haben (worauf die besonders große Wirkung elektrolytischer Laugen beruht), so kann es auf eine Bestimmung der freien unterchlorigen Säure neben dem Hypochlorit ankommen. Wenn gelöste freie Basis (unlösliche oder ungelöst gebliebene Basen, wie  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  usw., können als ohne Wirkung auf  $\text{HOCl}$  bleibend angenommen werden) vorhanden ist, so wird daneben kein freies  $\text{HOCl}$  anzunehmen sein; dies wird nur

<sup>1)</sup> Lunge-Lunge, I. S. 515.

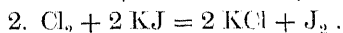
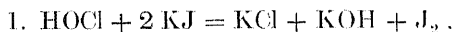
auftreten, wenn alle in Lösung befindliche Basis an Säure gebunden ist. Man wird also zum Ziele kommen, wenn man die filtrierte Flüssigkeit untersucht: erstens auf ihren Gehalt an Basen, zweitens an Chloridchlor, an Kohlensäure, Schwefelsäure und eventuell an anderen, selten vorkommenden Säuren; zweitens an „bleichendem Chlor“, d. h. dem als Hypochlorit vorhandenen. Wenn dann nach Berechnung der gefundenen Säuren, um eine Natronflüssigkeit zum Beispiel zu nehmen, das Natron auf Grund der gefundenen Daten als  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOCl}$  verrechnet ist und noch  $\text{HOCl}$  übrigbleibt, so ist letzteres als frei anzunehmen.

Eine andere, viel einfachere Methode ist darauf begründet, daß bei der Einwirkung von Jodkalium auf Hypochlorit 2 Molek. Basis, bei der von Jodkalium auf unterchlorige Säure nur 1 Molekül frei wird.

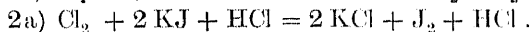
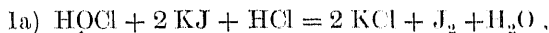


Man kann also nach Entfernung des freigewordenen Jods durch Thiosulfat den Fall 1. von 2. alkalimetrisch unterscheiden. Aber man muß dann die Gegenwart von etwa vorhandenem kohlen-sauren Salz beim Titrieren in Rechnung ziehen.

Unterchlorige Säuren und freies Chlor. Lunge basiert eine einfache Methode zur Unterscheidung derselben auf der Beobachtung, daß  $\text{HOCl}$  aus neutraler Jodkaliumlösung Ätzkali frei macht, was bei freiem Chlor nicht geschieht.



Wenn man von Anfang an eine bestimmte Menge titrierter Salzsäure zusetzt, so wird die Sekundärreaktion zwischen dem  $\text{KOH}$  und  $\text{J}_2$  (der 1. Gleichung) verhindert und man kann die überschüssige Säure alkalimetrisch feststellen.



Bei unterchloriger Säure wird also auf jedes Molekül ein Molekül Salzsäure neutralisiert, beim freien Chlor nicht. Im Falle 1a) wird man also, wenn man zuerst mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat und dann mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge (Methylorange) titriert, von dem ersten doppelt so viel brauchen, als dem Unterschiede zwischen der ursprünglich

zugesetzten und der zuletzt wiedergefundenen Salzsäure entspricht (Säureverbrauch); im Falle 2a) wird so viel Salzsäure wiedergefunden, wie ursprünglich zugesetzt ist. In den dazwischenliegenden Fällen ist dann das Verhältnis zwischen  $\text{HOCl}$  und  $\text{Cl}_2$  leicht zu berechnen, da für jedes cem der verschwundenen  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure immer 2 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat auf Hypochlorit kommen. Auf freies oder kohlensaures Alkali braucht nicht Rücksicht genommen zu werden, da in solchen Fällen freies Chlor nicht gut anzunehmen ist.

Chlorsaures Salz kann man bestimmen, indem man erstens das bleichende Chlor nach einer bekannten Methode (s. Chlorkalk), zweitens dieses zusammen mit dem Chloratchlor durch Kochen mit einer genau bekannten, überschüssigen Menge Ferrosulfatlösung und Zurücktitrieren mit Chamäleon bestimmt. Die Differenz entspricht dem Chloratchlor. Man kann auch das Chlor des Hypochlorits und Chlorats (nach Winteler<sup>1)</sup> weniger genau) zusammen durch Kochen mit starker Salzsäure und Auffangen in Jodkaliumlösung jodometrisch bestimmen.

Chloridchlor. Dieses wird am besten nach Langes Methode bestimmt. Zuerst wird das bleichende Chlor nach Penot (s. Chlorkalk) festgestellt, wobei alles Hypochlorit in Chlorid und das Arsenit in Arsenat übergeht, welch letzteres wie Kaliumchromat bei der Silbertitration des Chlorids verwendet werden kann. Man braucht also nur den Überschuß des Alkalis annähernd durch Salpetersäure wegzunehmen und mit Silberlösung, ev. einen aliquoten Teil, zu titrieren, bis der Niederschlag durch Bildung von Silberarsenat rötlich wird. Eine Korrektur wie bei Kaliumchromat ist bei Anwendung von Arsenat nicht nötig. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dem Chloridchlor. Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Gesamtchlors ist zeitraubender und nicht zu empfehlen.

Freies und kohlensaures Alkali (Blattner). Man versetzt 10 cem der Bleichlauge mit 150 cem gekochtem und abgekühltem destillierten Wasser und Phenolphthalein und läßt unter Schütteln Normalsäure einlaufen. Wenn nach Zusatz eines neuen Tropfens Phenolphthalein die Färbung durch 5 Sekunden langes Schütteln verschwindet, so ist alles freie  $\text{NaOH}$  gesättigt, also für

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 33.



jedes cem der Normalsäure 0,03105 g  $\text{Na}_2\text{O}$  oder 0,04006 g  $\text{NaOH}$  zu rechnen. — Zur Bestimmung des Gesamtalkalis, d. h.  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kocht man eine andere Probe mit Ammoniak, bis alles Hypochlorit zerstört und alles freie Ammoniak wieder ausgetrieben ist und titriert alkalimetrisch. Oder man zerstört das Hypochlorit durch Mercks chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol):  $\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ , und titriert dann das  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in bekannter Weise.

Kalk und Magnesia werden nach Zerstörung des Hypochlorits mit starken Säuren als Oxalat bzw. Pyrophosphat bestimmt.

Alkalibasen werden, falls, wie gewöhnlich, nur eine derselben vorhanden ist, durch Abdampfen mit Schwefelsäure als Sulfat ermittelt.

Anwendung. Zu Bleichzwecken ähnlich wie das reine Natriumhypochlorit.

### **Natriumnitrit. Salpetrigsäures Natrium. Nitrit.**

$\text{NaNO}_2 = 69,06$ ; leicht wasserlöslich.

Kleine, leicht lösliche, nicht hygroscopische, gelbliche bis fast schneeweiße Krystalle. Der Gehalt an  $\text{NaNO}_2$  in der guten technischen Ware beträgt 96–98%. Seine Verunreinigungen bestehen aus Nitrat, Chlorid, Sulfat und Feuchtigkeit. Den Wert des Produktes bedingt der Gehalt an  $\text{NaNO}_2$ ; deshalb wird wohl in den meisten Fällen nur diese eine Bestimmung ausgeführt; nebenbei wird auf weißes Aussehen und Klarlöslichkeit Rücksicht genommen.

Gehaltsbestimmung. a) Chamäleon titration nach Lunge<sup>1)</sup>. Die direkte Titration einer angesäuerten Nitritlösung mit Chamäleon bis zur Rotfärbung führt zu Verlusten und ergibt zu niedrige Resultate. Nach Lunge wird die Nitritlösung in eine bestimmte Menge von Chamäleonlösung einlaufen gelassen, die mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und auf 40–50° erwärmt ist, wobei langsam titriert und gut umgeschüttelt werden muß. Das Ende der Reaktion ist eingetreten, sobald die Rosafarbe eben verschwunden ist. Man verwendet z. B. 20 cem  $\frac{1}{2}$ -n. Chamäleonlösung, mit Schwefelsäure angesäuert und auf 40–50°

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 629; Chem.-Ztg. 1904, 501.

erwärmt, und läßt eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 100 cem aus einer Bürette einlaufen, bis eben Entfärbung eingetreten ist.

1 cem  $\frac{1}{2}$ -n. Chamäleonlösung = 0,01726 g  $\text{NaNO}_2$ .

Die Methode ist auf  $\pm 0,1\%$  genau.

b) Methode der Vereinigten deutschen Nitrit-Fabrikanten<sup>1)</sup>. Ebenso genau und zuverlässig und vielleicht in Handelskreisen noch mehr eingeführt dürfte nachstehende Methode sein. Sie umgeht die unvermeidlichen Verluste, welche beim direkten Titrieren einer angesäuerten Nitritlösung mit Chamäleon entstehen dadurch, daß sie zunächst den ungefähren Gehalt feststellt und dann die gesamte nötige Menge Chamäleonlösung auf einmal zugibt, um nur die letzten Reste salpetriger Säure abzutitrieren. 100 g Nitrit werden zu 1 l gelöst, von dieser Lösung werden wiederum 100 cem zu 1 l verdünnt (= 10 g Salz in 1 l, oder 1 cem Lösung = 0,01 g Salz). Die zur Verwendung kommende Lösung von Kaliumpermanganat ist mit tetraoxalsaurem Kalium<sup>2)</sup> so eingestellt, daß 100 cem derselben genau 1 g  $\text{NaNO}_2$  entsprechen<sup>3)</sup>, also die verbrauchte Anzahl cem direkt die Prozente  $\text{NaNO}_2$  angibt. Beim Titrieren der Nitritlösung wird nun durch einen vorläufigen Versuch der ungefähre Gehalt festgestellt. Zur endgültigen Analyse werden 100 cem der Nitritlösung (= 1 g Salz) mit Wasser zu 1 l verdünnt, die vorher festgestellte Menge der Kaliumpermanganatlösung hinzugegeben, mit reiner Schwefelsäure stark angesäuert und nach jedesmaliger Entfärbung tropfenweise noch so viel Chamäleonlösung hinzulaufen gelassen, bis eine schwache, mindestens drei Minuten bleibende Rötung entsteht.

je 1 cem Chamäleonlösung = 1%  $\text{NaNO}_2$ .

c) Sulfanilsäuremethode. Von verschiedenen Seiten, z. B. von Schultz, Vaubel<sup>4)</sup> wird die Titration mit sulfanilsaurem Natron empfohlen. Obwohl zugestanden wird, daß diese Methode bei gewissen Bedingungen gleichfalls befriedigende Resultate liefert<sup>5)</sup>, steht sie bezüglich Einfachheit der Chamäleonmethode

<sup>1)</sup> Privatmitteilung.

<sup>2)</sup> Nach Lunge würde Natriumoxalat-Sörensen zuverlässiger sein.

<sup>3)</sup> Eine solche Lösung würde 9,1622 g chemisch reines  $\text{KMnO}_4$  im l enthalten, also 0,2897 normal sein.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 1902, 37, 149, 339.

<sup>5)</sup> Lunge, Chem.-Ztg. 1904, 501.

weit nach. Sie ist deshalb heute von den meisten Farbfabriken verlassen worden<sup>1)</sup>. Auch Lunge (l. c.) plädiert dafür, daß die Chamäleonmethode ausschließlich als maßgebende Bestimmung gelten sollte. — Es sei jene deshalb nur kurz erwähnt. 14,4375 g sulfanilsaures Natron werden zu 250 ccm gelöst. Von dieser Lösung entspricht je 1 ccm 0,01726 g  $\text{NaNO}_2$ . 50 ccm dieser Lösung werden auf 250 ccm verdünnt, mit 10 ccm Salzsäure versetzt und mit Nitritlösung (etwa 20 g im l) titriert, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Der Moment ist maßgebend, wo beim Auftropfen die Reaktion sofort eintritt und einige Minuten anhält. Die zur Anwendung gelangende Stärkelösung muß frisch sein. Zur Darstellung eines reinen Sulfanilates wird mehrmals umkrystallisiertes, zwischen Fließpapier gut getrocknetes, sulfanilsaures Natrium zwei Tage im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Anwendung. Beim Färben mit den sog. Diazotier-, Ingrain-, Eis-, Entwicklungsfarbstoffen und dem Para-Nitranilin. Seine Wirkung beruht auf dem Freiwerden von salpetriger Säure durch Mineralsäuren (nicht Essigsäure). Die diazotierbaren Amidogruppen werden in die Diazogruppe umgewandelt, welche mit weiteren „Entwicklern“ kuppelungsfähig sind. Die Diazotierung findet in der Eiskälte oder bei gewöhnlicher Temperatur statt. Die hierdurch bewirkten Effekte liegen weniger in der Erreichung besonderer, auf andere Weise nicht erzielbarer Nuancen, als in der meist sehr bedeutenden Erhöhung der Waschechtheit, speziell der Echtheit gegen Weiß in der Wäsche. Da hiermit ein Hauptnachteil sämtlicher substantiver Farbstoffe in Wegfall kommt, hat die Färb- und Druckindustrie das ziemlich umständliche Verfahren in großem Maßstabe eingeführt und die früher verwendeten Pflanzenfarbstoffe auch in der Baumwollbranche für viele Zwecke durch die Entwicklungsfarbstoffe ersetzt. Auf  $\frac{1}{2}\%$  angewendeten Farbstoffes kommt in der Regel 1% Nitrit, 2% Schwefelsäure 66° (oder 3% Salzsäure 20° Bé) sowie  $\frac{1}{2}\%$  Entwickler.

Das Nitrit findet ferner Anwendung bei der Fermentation des Blauholzsafte, wobei es leicht oxydierend wirkt und Hämatoxilin in Hämatein überführt. Diese oxydierende Wirkung wird auch im Hämatoxilin-Färbebade selbst vorgenommen.

---

<sup>1)</sup> Privatmitteilungen.

**Natriumphosphat, Phosphorsaures Natron  
(Kuhkotsalz).**

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O} = 358,3$ ; L. k. W. = 3 : 100; L. h. W. = 96 : 100.

Das gewöhnliche Natronphosphat des Handels ist das sekundäre oder einfachsaure Salz. Für einige wenige Zwecke wird auch das normale, gesättigte Salz ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) gebraucht. Ersteres heißt auch Dinatrium-, letzteres Trinatriumphosphat. Es kommt in kleineren bis größeren, leicht verwitternden Krystallen von sehr verschiedener Reinheit in den Handel.

Verhalten zu Indicatoren. Die dreibasische Phosphorsäure (wie Arsensäure) gibt mit Methylorange die Neutralreaktion, wenn das erste Wasserstoffatom gesättigt ist, also die Verbindung  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  gebildet ist. Sie verhält sich gegen diesen Indicator also wie eine einbasische Säure, während sie gegenüber Phenolphthalein zweibasisch ist, d. h. der Farbenumschlag bei der Bildung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  eintritt. Lackmus ist bei Phosphaten völlig unzuverlässig. Man kann also Phosphorsäure (und Phosphate), ähnlich wie schweflige Säure, gleichgut mit Methylorange wie mit Phenolphthalein titrieren.

Die Hauptverunreinigungen des Natronphosphates bestehen aus Sulfat, Chlorid und Carbonat, welche den Wert eines Phosphates oft recht erheblich herabsetzen. Gute Handelsware enthält meist 98%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$  oder etwa 19,4–19,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Der theoretische Gehalt des reinen Salzes = 19,81%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Gehaltsbestimmung.* Zur Beurteilung des Wertes eines Natronphosphates gehört (außer der Klärlöslichkeit, Farblosigkeit und Basizität) der Gehalt an Phosphorsäure.

a) Als pyrophosphorsaure Magnesia<sup>1)</sup>. 25 g Salz werden zu 1 l gelöst, 20 cem (0,5 g Salz) der klaren ev. filtrierten Lösung mit etwas Salzsäure, einem großen Überschuß Magnesiamixtur (55 g kryst. Magnesiumchlorid und 105 g Ammoniumchlorid zu 1 l gelöst) und 10–20 cem gesättigter Ammonchloridlösung versetzt. Darauf wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nun läßt man 2½proz. Ammoniak unter beständigem Umrühren langsam zufließen, bis der Niederschlag anfängt sich abzuseiden und reguliert dann den Ammoniakzufluß so, daß ca. 4 Tropfen pro

<sup>1)</sup> Treadwell, H. S. 327. Methode von Schmitz.

Minute der Lösung zugesetzt werden. Entsteht eine milchartige Trübung, so muß diese in Salzsäure wieder gelöst werden. Man muß also sehr darauf achten, daß der zuerst ausfallende Niederschlag krystallinisch ist<sup>1)</sup>. In dem Maße, wie der Niederschlag sich ausscheidet, beschleunigt man den Zufluß des Ammoniaks, bis die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht. Nun läßt man erkalten, fügt dann  $\frac{1}{5}$  des Flüssigkeitsvolumens an konzentriertem Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Minuten filtrieren. Der Niederschlag wird mit  $2\frac{1}{2}$ proz. Ammoniak dreimal durch Dekantation, dann auf dem Filter gewaschen, zuletzt bei  $100^\circ$  getrocknet, gegläht und gewogen. Noch besser ist es, den Niederschlag durch einen Gooch-Neubauer-Tiegel zu filtrieren. Das so erhaltene Magnesiumpyrophosphat ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) muß absolut weiß sein.

$$1 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,6376 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5.$$

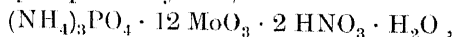
Nötigenfalls kann Pyrophosphat durch Lösen in überschüssiger Salzsäure und Erhitzen auf dem Wasserbade (3 bis 4 Stunden) — wobei die Pyrophosphorsäure in die Orthosäure übergeht — und Wiederfällen gereinigt werden.

b) Wiea) nach vorausgegangener Fällung als Ammonophosphormolybdat. Bei Anwesenheit von alkalischen Erden, schweren Metallen, oder bei sehr geringen Mengen Phosphorsäure ist es nötig, die Phosphorsäure zunächst als Ammonphosphormolybdat zu fällen. Hierzu eignet sich vorzüglich die Methode von Woy<sup>2)</sup>. Dieselbe ist immer anwendbar, wenn die Phosphorsäure als Orthosäure vorliegt, auch bei Gegenwart beliebiger Metalle. Kieselsäure, organische Substanz (Weinsäure, Oxalsäure) und merkliche Mengen Chloride dürfen nicht zugegen sein. Auf 1 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  müssen ferner mindestens 11,6 g  $\text{HNO}_3$  angewandt werden. Woy bedient sich folgender Lösungen: 1. 120 g Ammonmolybdat zu 4 l gelöst (1 cem fällt 0,001 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 2. 340 g Ammonnitrat zu 1 l, 3. Salpetersäure 1,153 sp. G. oder 25proz., 4. 200 g Ammonnitrat und 160 cem Salpetersäure zu 4 l als Waschwasser. 50 cem Lösung mit höchstens 0,1 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  werden zu 400 cem verdünnt, mit 30 cem Ammonnitratlösung und 10–20 cem Salpetersäure versetzt und bis zum Blasenwerfen erhitzt. In diese heiße

<sup>1)</sup> Unter diesen Bedingungen wird stets  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$  zur Fällung gebracht. Unter anderen Bedingungen bildet sich zum Teil  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ .

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1897, 442 und 469. Treadwell, II. S. 328.

Lösung werden 120 cem ebenso erhitzte Ammonmolybdatlösung in dünnem Strahle unter stetem Umschwenken eingegossen. Das gelbe Ammoniumphosphormolybdat,



scheidet sich augenblicklich quantitativ ab. Man schwenkt eine Minute um, läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, dekantiert mit 50 cem heißer Waschflüssigkeit (4.), löst den Niederschlag hierauf in 10 cem 8proz. Ammoniak, fügt 20 cem Ammonnitrat, 30 cem Wasser und 1 cem Ammonmolybdat hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen und setzt 20 cem heiße Salpetersäure tropfenweise unter Umschwenken zu. Der Niederschlag scheidet sich wieder ab und ist nunmehr rein. Nach 10 Minuten wird filtriert, dann in warmem  $2\frac{1}{2}$ proz. Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure so lange versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nur langsam wieder löst. Nun fügt man nach Schmitz (a) einen Überschuß saurer Magnesiamixtur hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein läßt man unter beständigem Umrühren ca.  $2\frac{1}{2}$ proz. Ammoniak schnell bis zur schwachen Rötung zufließen und erkalten, fügt dann  $\frac{1}{5}$  des Volumens an konzentriertem Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Minuten filtrieren usw. wie bei a).

c) Als Ammonphosphormolybdat nach Finkener. Der nach b) abgeschiedene gelbe Niederschlag wird durch einen Gooch-Tiegel filtriert, mit der Waschflüssigkeit (4.) gewaschen, bis das Filtrat mit Ferrocyankalium keine Braunfärbung mehr erzeugt, in einem Luftstrome bei  $160^\circ \text{C}$  (Paulscher Trockenschrank) bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Die so erhaltene Verbindung hat die Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$  und enthält theoretisch 3.7829%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Durch Multiplikation des gefundenen Gewichtes mit 0,03753<sup>1)</sup>, also nicht genau theoretisch, wird die vorhandene Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhalten.

d) Schnellmethode nach Schultze<sup>2)</sup>. Die Schnellmethode von E. H. Schultze beruht auf der Alkaliabsorption des Ammonphosphormolybdats nach folgender Gleichung:  $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 + 23 \text{K}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 23 \text{K}_2\text{MoO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

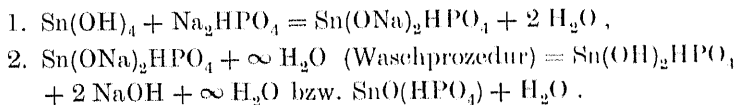
<sup>1)</sup> Finkener benutzt den Faktor 0,03794; Hundeshagen und Treadwell 0,03753.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1905, 509.

Wenngleich der Reaktionsverlauf nicht genau in diesem Sinnverläuft, so läßt sich darauf dennoch eine genaue Methode aufbauen. 0,25 g Salz entsprechende Lösung wird nach b) als Ammonphosphormolybdat gefällt, einmal mit 1% Salpetersäure haltendem Wasser, dann zweimal mit kaltem Wasser dekantiert, filtriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion im Filtrate (6–8 maliges Aufspritzen) gewaschen. Der Trichter wird alsdann auf den Erlenmeyer, in welchem sich der Niederschlag zuerst befand, zurückgesetzt, das Filter durchstoßen, der Niederschlag in den Erlenmeyer gespritzt und das Filter gleichfalls in denselben gegeben. Zu dem Niederschlage im Erlenmeyer werden 25 cem n. Kalilauge (genauestens gegen Phosphorsäurelösung eingestellt) zulaufen gelassen, bis zur Lösung des Niederschlages umgeschwenkt. Phenolphthaleinlösung zugesetzt und mit n. Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Die Anzahl der verbrauchten cem Salzsäure wird von 25 abgezogen und mit dieser Zahl der für die Kalilauge festgestellte Phosphorsäurefaktor multipliziert. Bei n. Kalilauge beträgt der Faktor 0,003–0,0031.

Je 1 cem verbrauchter n. Kalilösung = 0,00305 g  $P_2O_5$ .

Anwendung. Als Zusatz beim Färben und Drucken mit substantiven Farbstoffen. Das Phosphat soll den klaren Ton zur Geltung bringen, wo mitunter Glaubersalz und Kochsalz trübend wirken. Als mildes Neutralisationsmittel (Diazolösungen). Ferner als Fixierungsmittel für Tonerdebeizen in der Alizarinfärberei an Stelle des alten Kuhkotbades und Schafmistes. Neben Phosphat wird auch Silicat gebraucht. — In weitgehendstem Maße wird das Natronphosphat als Erschwerungshilfsmittel in der Seidenfärberei gebraucht. Es dient hier als Fixations- und Erschwerungsmittel in Gemeinschaft mit Zinnoxid. Das zuerst auf die Faser applizierte Zinnoxidhydrat (s. Chlorzinn) wird durch nachträgliche Phosphatpassage (4–10° Bé) in Zinnphosphat übergeführt. Der sich hierbei abspielende Prozeß verläuft nach Heermann<sup>1)</sup>:



Das Natriumpyrophosphat,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O} = 446$ , in 20 T. k. W., in 1 T. h. W. löslich wird wenig angewandt, bei-

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1905, 323.

spielsweise als Zusatz beim Ätzen von  $\alpha$ -Naphthylaminbordeaux mit Hydrosulfitformaldehyd.

### **Wasserglas, Natronwasserglas, Natriumsilicat.**

Gemisch von  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ .

Das feste Handelsprodukt stellt weißliche, glasartige Stücke dar; durch Eisengehalt ist es häufig grünlich (Eisenoxydul) oder graugelb (Eisenoxyd) gefärbt. Das feste Glas kommt, weil nicht unmittelbar löslich, für die Färberei nicht direkt in Betracht, sondern die wässrige, sirupöse Lösung von meist  $37-40^\circ$ , seltener 30 bis  $33^\circ$  Bé. Die Lösungen müssen unter Luftabschluß aufgehoben werden, da sich unter dem Einfluß der Luftkohlensäure gallertartige Kieselsäure abscheidet.

Bei der Beurteilung eines Wasserglases kommt es an auf: Gesamtkieselsäure, gebundenes Natron, freies Alkali, Verunreinigungen wie Unlösliches, Kochsalz, Neutralsalze. Vor allem wichtig erscheint das Verhältnis von Kieselsäure zu gebundenem Natron, weil der Wirkungswert davon abhängt. Man kann im allgemeinen das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu gebundenem  $\text{Na}_2\text{O} = 3 : 1$  als normal annehmen, d. h. man kann von einem guten Wasserglas verlangen, daß der Kieselsäuregehalt mindestens das Dreifache des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehaltes beträgt; mitunter beträgt er sogar das 3,1—3,2-fache. Ein solches Wasserglas stellt ein Gemisch von Natriumtri- und Natriumtetrasilicat dar; es hält sich zwar in den Gebrauchs-bädern weniger gut als ein alkalireicheres, dafür ist die Wirkung, speziell diejenige der Kieselsäureabgabe an die Faser, eine um so günstigere.

Gebundenes + freies Alkali. 15–20 g Wasserglas werden zu 500 ccm gelöst. Die Lösung sei absolut klar und setze auch bei mehrtägigem Stehen nicht ab. 100 ccm der Lösung werden mit n. Salz- oder Schwefelsäure (Methylorange) titriert.

1 ccm n. Säure = 0,031 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , bzw. 0,04 g NaOH.

Kieselsäure. Weitere 100 ccm der Stammlösung werden mit konzentrierter Salzsäure in der Platinschale zersetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, mehrmals mit Salzsäure befeuchtet und eingedampft, zuletzt  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden im Trockenschranke bei  $110-120^\circ$  C getrocknet, mit warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, gut ausgewaschen, getrocknet, stark



geglüht und gewogen =  $\text{SiO}_2$ . Als Probe auf die Reinheit der Kieselsäure kann diese mit reiner Flußsäure und Schwefelsäure in flüchtige Kieselfluorwasserstoffsäure übergeführt werden. Bei Wiederholung dieser Operation etwaig zurückbleibender nicht-flüchtiger Bestandteil wird von dem anfänglich als Kieselsäure gefundenen Wert in Abzug gebracht.

Kochsalz, Neutralsalze. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Ammoniak, kohlensaurem Ammonium und oxalsaurem Ammonium versetzt, auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, 24 Stunden stehen gelassen, filtriert, eingedampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen verjagt, bis zum konstanten Gewicht schwach geglüht und gewogen =  $\text{NaCl}$  u. ä.

Freies Alkali. Eine allgemein anerkannte Methode existiert bis heute nicht. Jordis<sup>1)</sup> führt aus, daß die Analyse nur das Verhältnis und die Menge der Bestandteile und Verunreinigungen in der Lösung angibt. Eine Aussage, wieviel freies Alkali und wieviel Wasserglas vorliege, ließe sich darauf aber nicht begründen. Denn „Wasserglas“ an und für sich sei schon kein feststehender Begriff, sondern bezeichne ein sehr wechselndes Gemenge von Silicaten. Ein und dasselbe Wasserglas aber enthalte je nach Temperatur und Verdünnung verschiedene Mengen freies Alkali, weil die Hydrolyse, welche das freie Alkali entstehen läßt, von diesen Umständen abhängt. Demgegenüber könnte entgegnet werden, daß die Umsetzung einer hydrolysierten Lösung mit Chlorbarium keine unvollständige zu sein braucht und daß demnach hydrolytisch abgespaltenes, eigentlich zur Kieselsäure gehöriges Alkali nicht in der Lösung verbleibe; daß vielmehr durch die Chlorbariumfällung das hydrolytische Gleichgewicht in dem Sinne verschoben wird, daß alle Kieselsäure in Barytsalz übergeführt wird und nur das freie Alkali in Lösung bleibt. Auf diese Überlegung gründet Heermann<sup>2)</sup> seine Methode zur Bestimmung des freien Alkalis, wobei er in erster Linie auf totale Ausfällung der Kieselsäure als kieselsaures Baryt sein Ziel richtet. Die von ihm als beste gefundenen Bedingungen sind folgende.

10 g Wasserglas werden zu 100 ccm mit destilliertem kaltem Wasser verdünnt. Dieser Lösung setzt man eine kalte Lösung von

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1905, 33.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1904, 879.

mindestens 10 g Bariumchlorid (also z. B. 100 cem n. Chlorbariumlösung) in dünnem Strahle unter fortwährendem Schütteln zu. Die Mischung wird auf 250 cem aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und sofort durch ein trockenes Filter filtriert. Nach Verwerfung der ersten 20–30 cem werden 100 cem des Filtrates mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure (Phenolphthalein) titriert. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Säure = 0,004 g NaOH frei. Da etwa vorhandenes Natriumcarbonat neben dem Silicat als Bariumcarbonat mit ausgefällt wird, so wird auf diese Weise nur das als Ätzalkali vorhandene Natron bestimmt.

Mit dieser Methode übereinstimmende Werte werden durch Füllen des kieselsauren Natrons mittels Kochsalz und Alkohol erhalten. 10 g Wasserglas werden in der Kälte mit 20–50–100 cem gesättigter und neutralisierter Kochsalzlösung und die breiige Masse auf 200–250 cem mit neutralisiertem Alkohol versetzt. 100 cem des Filtrates werden mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure und Phenolphthalein titriert. Kochsalz allein fällt unvollständig, Alkohol allein ergibt eine schlecht filtrierbare Masse.

Wenngleich diese Methoden auch noch verbesserungsfähig sein dürften, so liefern sie dennoch eine für technische Zwecke brauchbare Handhabe. Sie lassen Wasserglaslösungen mit beträchtlichem Gehalt an freiem Ätznatron von solchen mit nur geringem Gehalt leicht unterscheiden. Nach diesen Methoden ausgeführte Analysen lassen bei den besten Wasserglasmarken (Lösungen 38–40° Bé) einen Gehalt von ca. 0,2% freiem  $\text{Na}_2\text{O}$  finden.

Verunreinigungen. Außer den erwähnten Verunreinigungen: Wasserunlösliches, Chloride, Ätznatron und Soda finden sich in der technischen Ware mitunter beträchtliche Mengen Tonerde (Natriumaluminat), ferner geringe Spuren Phosphorsäure und schwefelsaures Alkali.

Anwendung. Das Wasserglas dient als Fixierungsmittel von Tonerde-, Eisen- und Chrombeizen (überschüssiges Ätznatron wirkt auf erstere lösend), als Zusatz zu Wasserstoff- und Natrium-superoxyd-Bleichbädern, beim Auskochen und Bäuchen von Baumwollgeweben, als Zusatz zur Weißbätze von Türkischrot, als Alkali beim Alkaliblau anstatt Borax, als Beize für Baumwolle (auf der vermittelt starker Säure Kieselsäure niedergeschlagen wird), als Zusatz zu Seifen, zum Schlichten von Baumwollketten, vereinzelt

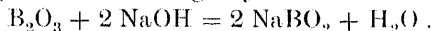
im Kattundruck als Albuminersatz o. ä., als Glanz- und Griffmittel, für feuerfeste Gewebe, als Appretur- und Beschwerungsmittel für baumwollene und leinene Garne und Gewebe, und im weitgehendsten Maße als Erschwerungsmittel für Seide nach dem heute überall gebräuchlichen Zinn-Phosphat-Silicat-Verfahren.

### **Borax, Natriumbiborat.**

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O} = 382,26$ ; L. k. W. = 6 : 100; L. h. W. = 200 : 100.

Der Borax kommt in weißen Krystallen mit Krystallwasser oder als weißes Pulver ohne Krystallwasser<sup>1)</sup> in den Handel. Der Rohborax enthält neben Chloriden und Sulfaten beträchtliche Mengen unlöslicher Bestandteile; außerdem die Verunreinigungen der Rohborsäure: Eisenoxyd, Tonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure und organische Stoffe. In der Färberei wird wohl nur der raffinierte Borax angewandt, welcher meist von guter Beschaffenheit ist.

**Gehaltsbestimmung.** Nach der Methode von Jörgensen<sup>2)</sup> werden 30 g des Salzes zu 1 l gelöst. In 50 cem der klaren Lösung bestimmt man mit Hilfe von Methylorange und  $\frac{1}{2}$ -n. Säure das Alkali. Zu dieser gegen Methylorange neutralen Lösung, welche nunmehr alle Borsäure in freiem Zustande enthält, werden 2 bis 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 50 cem Glycerin zugesetzt und nun mit  $\frac{1}{2}$ -n. Lauge bis zur Rotfärbung titriert. Man setzt nun so lange je 10 cem Glycerin und  $\frac{1}{2}$ -n. Lauge zu, bis ein erneuter Glycerinzusatz die Violettfärbung nicht mehr zum Verschwinden bringt. Jedes verbrauchte cem  $\frac{1}{2}$ -n. Lauge entspricht 0,0175 g  $\text{B}_2\text{O}_3$ , bzw. 0,09556 g kryst. Borax.



**Anwendung.** Ziemlich beschränkt. Als mildes Alkali beim Ansieden der Wolle mit Alkaliblauf, zum Auflösen der Alizarinfarbstoffe beim Klotzen; seltener beim Färben mit substantiven Farbstoffen auf Baumwolle; vereinzelt im Kattundruck (Indophor); in der Appretur als Lösungsmittel des Caseins; als Fermentationsmittel des Blauholzes (statt Soda); als Hilfsmittel, Baumwollgewebe feuersicher zu machen.

<sup>1)</sup> Sog. „gebrannter Borax“,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 202,1$ . Wird seltener verwendet.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 5; Modifiziert von Hörig und Spitz. Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 549; Zeitschr. f. anal. Chem. 1903, 119.

**Natriumwolframat, Wolframsaures Natron.**

$\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 330,13$ ; L. k. W. = 25 : 100; L. h. W. = 50 : 100.

**Gehaltsbestimmung.** Bei Anwesenheit von Alkali wird mit Salpetersäure nahezu neutralisiert (z. B. in Sodaschmelzen der Wolframsäure). Reines Salz wird direkt mit Mercuronitratlösung gefällt, bis keine weitere Fällung entsteht. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, der Niederschlag absitzen gelassen, filtriert, mit mercuronitrathaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und unter gut ziehendem Abzug gegläht, zuletzt zweckmäßig vor dem Gebläse. Der Rückstand,  $\text{WO}_3$ , wird gewogen und berechnet.

**Anwendung.** Das Wolframat dient weniger zum Färben als zum Feuerfestmachen und zur Erzeugung der sog. Opalineffekte; es wurde ferner empfohlen, verschiedene Metallsalze und basische Farbstoffe auf Baumwolle zu fixieren. Schließlich wurde es vorübergehend zum Erschweren der Seide benutzt.

**Natriumarsenat, Arsensaures Natron.**

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O} = 402,3$ .

Die technischen Verunreinigungen dieses Salzes sind Salpetersäure (durch gewöhnliche Erkennungsmittel nachweisbar), arsenige Säure (die höchstens 1% betragen darf und durch  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung in Natriumbicarbonat-Lösung titriert werden kann; 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,00495 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) und Kalk, der sich in Form des sauren Arsenats vorfinden kann und durch Übersättigen mit Ammoniak gefällt wird. Außerdem kommen stark mit Kochsalz und Soda verfälschte Produkte in den Handel<sup>1)</sup>.

Reines Alkaliarsenat verhält sich den Indicatoren gegenüber wie Phosphat: Methylorange gibt die Neutralreaktion, wenn die Verbindung  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ , Phenolphthalein — wenn  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  gebildet ist. Danach kann die Alkalinität der Arsenate bestimmt werden.

**Gehaltsbestimmung als Magnesiumpyroarsenat**  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ . 50 cem der Arsenatlösung (ca. 0,5 g Salz) werden mit 10—20 cem  $\frac{1}{2}$ -n. Ammonchloridlösung, hierauf tropfenweise unter Umrühren mit 20 cem Magnesiamixtur<sup>2)</sup> und dann mit  $\frac{1}{3}$

<sup>1)</sup> Ganswindt, Einführung in die moderne Färberei, S. 114.

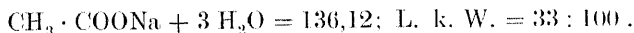
<sup>2)</sup> 55 g Magnesiumchlorid kr., 70 g Ammoniumchlorid in 650 cem Wasser lösen und mit starkem Ammoniak (0,96 sp. G.) auf 1 l verdünnen.

des Volumens an starkem Ammoniak versetzt. Man läßt 12 Stunden stehen, filtriert durch einen Goochtiiegel und wäscht mit 2 $\frac{1}{2}$  proz. Ammoniak (Dekantation) bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Dann trocknet man bei 110°, erhitzt im Luftbade erst gelinde unter Bestreuung des Tiegelinhaltes mit Ammonnitratpulver, steigert die Hitze dann bis zur Rotglut und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator als  $Mg_2As_2O_7$ . Die Resultate sind vorzüglich.

Der mit Magnesiamixtur erzeugte Niederschlag,  $Mg(NH_4)AsO_4 + 6 H_2O$  verliert bei 102° 5 $\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser, doch ist kein konstantes Gewicht zu erzielen und diese Bestimmungsform zu verwerfen<sup>1)</sup>.

Anwendung. Seiner großen Giftigkeit wegen wird von der Verwendung des Natronarsenates fast allgemein abgesehen. Es kann das Natronphosphat in vielen Fällen substituieren. Mitunter wird es noch als Fixiermittel für Beizen in der Druckerei gebraucht. Wo es zum Fixieren von Tonerde benutzt wird, darf es nicht zu alkalisch reagieren, da es in solchem Falle Tonerde lösend wirkt.

#### **Essigsaures Natrium, Natriumacetat, Rotsalz.**



Farblose oder schwach gelbliche, nadelförmige Krystalle, die nur wenig verwittern. Sein Wert hängt von seinem Gehalt an Essigsäure, sowie von dem Fehlen von Verunreinigungen, wie Eisen u. a. ab.

Gehaltsbestimmung s. S. 101.

Anwendung. Es dient hauptsächlich zum Abstumpfen freier Mineralsäuren, wobei deren Salze unter Bildung der milderen Essigsäure entstehen. Man verwendet es beispielsweise bei der Entwicklung des Paranitranilinrots bzw. bei der Bereitung der Lösung des diazotierten Paranitranilins (Nitrazol, Nitrosamin). Bei sauer nachgefärbter Halbware ist eine Imprägnierung mit essigsaurem Natron sehr vorteilhaft für die Erhaltung der Stärke der Baumwolle; ebenso ist bei den mit Schwefelchwarz hergestellten Baumwollfärbungen ein Zusatz von essigsaurem Natron zum letzten Spülbad empfohlen worden. Es wird ferner den Druckpasten, Zinnsalz-Ätzipasten im Kattundruck beigelegt, wo

<sup>1)</sup> Treadwell, II. S. 154.

Säuren beim Verflüchtigen während des Dämpfens die Faser angreifen würden. Auch als Reservage unter Anilinschwarz findet es Verwendung (Prud'hommesehes Verfahren).

#### **Ameisensaures Natron. Natriumformiat.**

Dieses Salz kommt neuerdings in sehr reiner Form in den Handel. Es enthält nur Spuren Verunreinigungen, die in dem zur Fabrikation benutzten Ätznatron zugegen waren. Über seine Gehaltsbestimmung ist bereits unter Ameisensäure das Nötige gesagt worden. Wenn außer Ameisensäure keine flüchtigen Säuren vorliegen, behandelt man am besten mit gemessener titrierter Schwefelsäure, dampft ein und titriert den Überschuß an Schwefelsäure zurück.

Anwendung. Vielfach als Ersatz für essigsaures Natron anwendbar.

#### **Citronensaures Natron. Natriumcitrat.**

$C_6H_5O_7Na_3 = 258,15$ ; leicht wasserlöslich.

Die Gehaltsbestimmung kann, wie unter Citronensäure näher besprochen ist, ausgeführt werden. In vielen Fällen wird das Salz vom Verbraucher selbst durch Neutralisation der Citronensäure mit Alkali gewonnen.

Anwendung. Beschränkt, z. B. bei der Oxydationsätze für Anilinschwarz neben Ferrieyankalium und chlorsaurem Natron.

## **Kaliumverbindungen.**

### ***Bestimmung des Kaliums.***

Während die Bestimmung der Natronbase fast niemals direkt vorgenommen wird, wird das teurere Kali bisweilen zu bestimmen sein, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob dasselbe nicht zum Teil durch Natronbase verunreinigt oder verfälscht ist. Es muß demnach meist eine Trennung des Kaliums vom Natrium ausgeführt werden. Bei Abwesenheit von Natrium wird das Kalium als Sulfat oder Chlorid bestimmt. Da ersteres viel weniger flüchtig ist als das Chlorid, so empfiehlt es sich, das Kalium möglichst als Sulfat zu bestimmen.

Trennung des Kaliums vom Natrium. Wie unter Natriumsalzen ausgeführt, verwandelt man (nachdem alle Basen außer Ammonium entfernt sind) Kalium und Natrium z. B. in die Chloride, ermittelt die Summe derselben, scheidet das Kalium als Kaliumchloroplatinat ab und berechnet aus der Differenz. Die Abscheidung des Kaliums beruht auf der praktischen Unlöslichkeit des Kaliumplatinchlorides,  $K_2(PtCl_6)$ , im Gegensatz zur Löslichkeit des entsprechenden Natriumsalzes in absolutem Alkohol. Die Lösungen der Chloride des Kaliums und des Natriums (nach ev. Ausfällen der Schwefelsäure mit Bariumchlorid) werden mit einem geringen Überschuß an Platinchloridlösung versetzt und bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne verdampft. Nun versetzt man nach dem Erkalten mit einigen cem absoluten Alkohols, zerdrückt die Salzmasse gut zu feinem Pulver und dekantiert mehrmals durch ein mit Alkohol befeuchtetes Filter, bis der abfließende Alkohol absolut farblos ist. Dann spült man den Niederschlag auf das Filter und trocknet bei  $80-90^\circ$ . Der Hauptniederschlag wird vom Filter auf ein Uhrglas gebracht und die im Filter zurückbleibenden Reste durch heißes Wasser gelöst, das in einer gewogenen Porzellan- oder Platinschale gesammelt wird. Man verdampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne, bringt die Hauptmenge des Niederschlages vom Uhrglas gleichfalls in die Schale, trocknet bei  $160^\circ C$  und wägt.

1 g des so erhaltenen  $K_2(PtCl_6) = 0,3056$  g  $KCl$ .

(Hierbei ist das alte Atomgewicht für Platin = 197,2 zugrunde gelegt; bei Berechnung mit dem neu kontrollierten Atomgewicht für Platin = 194,8 würde sich der Faktor 0,3071 ergeben, welcher aber nicht so gut stimmende Werte ergibt<sup>1)</sup>).

Man kann auch<sup>2)</sup> das Platindoppelsalz direkt auf einem bei  $120-130^\circ$  getrockneten und gewogenen Filter sammeln, trocknen und wägen. Die Trocknungstemperatur des Niederschlages beträgt gleichfalls  $120-130^\circ C$  und die Trocknungsdauer ca. 20 Minuten. Das Filter wird vor- und nachher im warmen Zustande gewogen. Die Menge der angewandten Substanz sei 0,2–0,5 g je nach dem Kaligehalt.

<sup>1)</sup> Treadwell, II. S. 30.

<sup>2)</sup> Methode der Staßfurter Laboratorien, Lange-Tietjens, I. S. 534.

**Ätzkali, Kalihydrat, Kaliumhydroxyd,  
Kautschesches Kali.**

KOH = 56,16; leicht wasserlöslich.

Das Ätzkali wird genau so untersucht wie das Ätznatron (s. S. 131). Auch kommen dieselben Verunreinigungen in Frage.

1 cem n. Säure = 0,05616 g KOH.

Anwendung. Das Ätzkali wird in der Färberei selten gebraucht, da es durch das billigere Ätznatron substituierbar ist. Es mag zu einigen speziellen Zwecken, z. B. zur Bereitung alkalischer Ölemulsionen, weil stärker wirkend als das Ätznatron, noch Benutzung finden; meist aber nur in kleinen Quantitäten und als reines Produkt. Es wird ferner bisweilen beim Drucken mit Indigo wegen seiner leichteren Löslichkeit dem Ätznatron vorgezogen.

**Pottasche, Kaliumcarbonat, Kohlensaures Kali.**

$K_2CO_3 = 138,3$ ;  $K_2CO_3 + 2 H_2O = 174,33$ ; L. k. W. = 100 : 100.

Im wasserfreien Zustande stellt die Pottasche ein weißes Pulver dar, im hydratisierten Zustande krümelige Stücke oder Klumpen. Sie ist im Gegensatz zur Soda stark hygroscopisch.

Die reinere, aus den Chlorkaliumsalzen von Staßfurt usw. hergestellte Pottasche enthält etwa 96–98%  $K_2CO_3$ ; die unreinere, Melassen- oder Schlempekohlenpottasche ist wesentlich gehaltärmer, meist etwa 92% zeigend und in der Regel charakterisiert durch einen merklichen Gehalt an Kaliumphosphat; außerdem enthält letztere häufig: Ätzkali, verschiedene Schwefel- und Cyanverbindungen. Die hochkonzentrierte Ware enthält als gewöhnliche Verunreinigungen: Soda ( $\frac{1}{2}$ –2 $\frac{1}{2}$ %), Chlorkalium ( $\frac{1}{2}$ –2 $\frac{1}{2}$ %), Kaliumsulfat ( $\frac{1}{2}$ –3%), sowie Spuren von Tonerde und Kieselsäure. Da Pottasche begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, ist auch überschüssiges Wasser meist als wichtige Verunreinigung im Auge zu behalten (10 g im Platintiegel zur Gewichtskonstanz erhitzen).

Die Gesamtalkalinität und die übrigen Einzelbestimmungen (Ätzalkali usw.) werden genau wie bei Soda ausgeführt.

1 cem n. Säure = 0,06915 g  $K_2CO_3$ .

Anwendung. Die Pottasche wird nur wenig angewandt, weil die weit billigere Soda fast immer dieselben Dienste tut. Aus



althergebrachter Sitte wird sie bisweilen noch beim Färben mit substantiven Farbstoffen, ferner beim Bleichen, zum Ansatz der Pottaschenküpe verwendet. Sie dient ferner als Ausgangsmaterial zur Darstellung einiger Kaliumsalze.

### **Chlorsaures Kali. Kaliumchlorat.**

$\text{KClO}_3 = 122,6$ ; L. k. W. = 6,5 : 100; L. h. W. = 50 : 100.

Dieses Salz kommt meist in Form von harten, farblosen, glänzenden Krystallen, zuweilen auch in Pulverform in den Handel. Es ist luftbeständig. Infolge Sauerstoffabgabe wirkt es kräftig oxydierend; diese oxydierende Wirkung ist bisweilen von solcher Vehemenz, daß Explosion eintritt. Es muß daher besonders beim Zusammenbringen mit oxydablen Körpern, aber auch für sich allein, mit großer Vorsicht behandelt werden, da es schon durch Reiben, durch Stoß oder Druck, z. B. beim Öffnen eines Fasses, zu explodieren vermag. Gartenmeister<sup>1)</sup> schreibt der Verunreinigung des chlorsauren Kalis durch Chloroxyd bzw. Kaliumhypochlorit die Explosionsfähigkeit zu, während er mit Coulier<sup>2)</sup> die Perchloratverunreinigung für unbedenklich hält.

Das Produkt kommt in der Regel in fast chemisch reinem Zustande in den Handel. In Betracht kommen als Verunreinigungen: 1. Chlorid, meistens in Spuren von etwa 0,05%. Zum Nachweis so kleiner Mengen müssen etwa 50 g in absolut chlorfreiem Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt werden; 2. Metalle wie Eisen, Mangan und Blei (Schwefelammonium darf absolut keine Färbung geben); 3. Salpeter kann nur als Verfälschung vorkommen. Die deutsche Pharmakopöe will diesen durch die alkalische Reaktion der geschmolzenen Masse nachweisen, was aber trügerisch ist, da auch reines Kaliumchlorat nach dem Schmelzen alkalisch reagiert. Besser ist Krauchs Vorschrift: Man erwärmt 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und treibt ev. vorhandenes Ammoniak durch Kochen aus. Sodann bringt man in die erkaltete Flüssigkeit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver und erwärmt von neuem. Jetzt auftretendes Ammoniak rührt von einem Gehalt an Nitrat her. 4. Aktives Chlor, niedere Chloroxyde. Die kalte

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 174.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 217.

Lösung des Chlorates wird mit Jodkaliumstärkelösung<sup>1)</sup> versetzt. Reines Chlorat liefert erst nach mehreren Minuten sehr schwache Blaufärbung, während freies Chlor und Hypochlorite sofort intensive Blaufärbung erzeugen.

Gehaltsbestimmung. a) Gravimetrisch als Chlorid. 0,3 g des Chlorats werden in 100 cem Wasser gelöst, mit einer Lösung von 5 g Ferrosulfat versetzt, unter beständigem Umrühren zum Sieden erhitzt, 15 Minuten lang gekocht, erkalten gelassen, das basische Ferrosulfat durch Salpetersäure in Lösung gebracht und das entstandene Chlorid mit Silberlösung gefällt, filtriert und gewogen. Etwaiger Chloridgehalt des Chlorats ist in Abzug zu bringen.

1 g Silberchlorid = 0,8551 g  $\text{KClO}_3$ .

b) Titrimetrisch. Alle Peroxyde der schweren Metalle, sowie alle Substanzen, die durch Salzsäure Chlor entwickeln, können

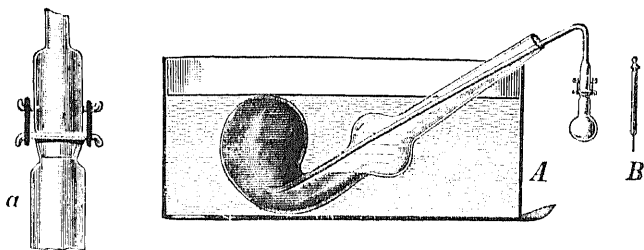


Fig. 1.

mit großer Genauigkeit bestimmt werden, indem man das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung leitet und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Man hat nur Sorge zu tragen, daß das entwickelte Chlor ohne Verlust auf das Jodkalium einwirkt. Bunsen wandte zu allen diesen Bestimmungen den in Fig. 1<sup>2)</sup> abgebildeten Apparat an. Das kleine ca. 40 cem fassende Zersetzungskölbchen trägt eine eingeschlifene Gasentbindungsröhre, welche, wie in a ersichtlich, mittels Gummiringen festgehalten wird. Das äußere Ende dieser Röhre verläuft in einer nicht zu

<sup>1)</sup> Ein Zusatz von Schwefelsäure ist mit Vorsicht zu machen, da unter Umständen auch reines Chlorat die Reaktion geben kann; Landolt, Chem.-Ztg. 1907, 285.

<sup>2)</sup> Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chem., 4. Aufl., Bd. II., Wien 1907. Franz Deuticke.

engen Capillare. Die feingepulverte Substanz bringt man in das kleine Wägegläschen (*B* der Figur) mit angeschmolzenem Glasstäbchen und eingeschliffenem Stöpsel und wägt. Dann faßt man das Röhrchen an dem angeschmolzenen Glasstäbchen, schiebt es offen durch den Hals des völlig trockenen Zersetzungskolbens und läßt ca. 0,1 g Kaliumchlorat durch geschicktes Drehen des Wägegläschens herausfallen. Durch Zurückwägen des letzteren erfährt man die Menge der entnommenen Substanz. Hierauf fügt man konzentrierte Salzsäure hinzu, setzt die Gasentbindungsröhre auf und schiebt diese sofort in die mit der Jodkaliumlösung beschickte Retorte. Nun erhitzt man über kleiner Flamme zum Sieden und setzt das Erhitzen fort, bis ca.  $\frac{4}{5}$  des Kolbeninhaltes in die Retorte überdestilliert ist, entfernt dann das Kölbchen, indem man, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern, so lange erhitzt, bis die Röhre aus der Flüssigkeit entfernt ist und spült die Röhre in die Retorte ab. Man gießt dann den Inhalt in einen Erlenmeyerkolben, spült die Retorte mit wenig Wasser und Jodkaliumlösung aus und titriert sofort das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung = 0,0020433 g  $\text{KClO}_3$  :

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung = 0,001775 g  $\text{NaClO}_3$  .

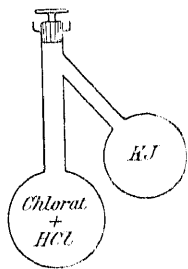


Fig. 2.

Felli<sup>1)</sup> konstruierte einen vereinfachten Apparat zur raschen Gehaltsbestimmung der Chlorate, welcher aus zwei schräg aneinander gelöteten Kölbchen mit gemeinsamem verschließbarem Halse besteht (s. Fig. 2). Das Chlorat wird in die Salzsäure des gerade stehenden Kölbchens durch ein auf einer Seite zugeschmolzenes Gläschen, die Jodkaliumlösung in das andere Kölbchen eingeführt, der Apparat geschlossen und einige Sekunden gelinde erwärmt. Die Jodkaliumlösung

absorbiert sofort das freiwerdende Chlor, so daß Druck im Apparat nicht entsteht, worauf nach Vereinigung der beiden Flüssigkeiten das gebildete Jod volumetrisch wie oben bestimmt wird.

Anwendung. Als Oxydationsmittel in der Anilinschwarzfärberei, sowie zur Bereitung von Beizen und zum Ätzen gewisser Färbungen im Zeugdruck. Die Schwerlöslichkeit steht

<sup>1)</sup> Bull. Mulh. u. Chem.-Ztg. 1900, 213.

bisweilen hindernd im Wege, insofern als das Salz leicht aus den Druckpasten wieder auskrystallisiert und Unzuträglichkeiten bereitet. In dieser Beziehung ist das entsprechende Natriumsalz weit angenehmer.

### Bromsaures Kali, Kaliumbromat.

$\text{KBrO}_3 = 167,11$ ; L. k. W. =  $7 : 100$ ; L. h. W. =  $50 : 100$ .

Das Bromat wird in gleicher Weise untersucht wie das Chlorat.

1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung =  $0,002785$  g  $\text{KBrO}_3$ .

Hierbei wird allerdings etwaig vorhandenes Chlorat mit bestimmt. Die Bestimmung des Chloratgehaltes im Bromat ist nicht ganz einfach, weil sich beide Säuren, ebenso wie auch Chloride und Bromide, ganz analog verhalten. Man verwandelt das Bromat + Chlorat zunächst durch Reduktion mit Ferrosulfat (s. Chlorat) oder Zinkstaub in Bromid + Chlorid und bestimmt die Summe beider Halogene in Form ihrer Silbersalze. Hierauf wird durch Erhitzen im Chlorstrome das Bromsilber in Chlorsilber verwandelt und der Bromat- bzw. Chloratgehalt berechnet.

Die Lösung<sup>1)</sup> von ca.  $0,5$  g der Halogensalze säuert man mit wenig chlorfreier Salpetersäure an, fällt in der Kälte mit Silbernitrat in geringem Überschuß, erhitzt unter beständigem Umrühren zum Sieden, filtriert nach dem Erkalten durch ein ca.  $15$  cm langes Asbestfilterrohr von schwer schmelzbarem Glase, trocknet bei  $150^\circ$  im Luftstrom und wägt nach dem Erkalten. Zur Umwandlung des Silberbromides in Chlorid leitet man durch die Röhre einen trockenen Chlorstrom. Dabei erhitzt man die Röhre anfangs sehr vorsichtig über hin und her bewegter kleiner Flamme. Während der ersten halben Stunde darf der Niederschlag nicht zum Schmelzen kommen. Zum Schluß steigert man die Hitze bis zum knappen Schmelzen, verdrängt das Chlor durch Luft, läßt erkalten und wägt. Bezeichnen wir die Summe der Halogensilbersalze mit  $p$  und die Menge des in Chlorid übergeführten Chlorsilbers mit  $q$ , so war in dem Gemisch von Bromid und Chlorid vorhanden:

$$\text{Bromsilber} = 4,2213 (p - q),$$

$$\text{Chlorsilber} = p - \text{Bromsilber}.$$

<sup>1)</sup> Treadwell, II. S. 246.

Anwendung. Es dient wie chlorsaures Kalium zum Ätzen von Alizarinfarbstoffen im Zeugdruck. Infolge des hohen Preises ist seine Anwendung für sonstige Oxydationszwecke sehr beschränkt.

### **Übermangansaures Kali. Kaliumpermanganat, Chamäleon.**

$\text{KMnO}_4 = 158,15$ ; L. k. W. =  $6,5 : 100$ ; L. h. W. =  $33 : 100$ .

Das Chamäleon bildet tiefviolettrote nadelförmige Krystalle, die sich in Wasser mit tiefpurpurvioletter Farbe lösen. Es ist ein starkes Oxydationsmittel und vermag Oxydulsalze, schweflige Säure, Hydrosulfit, Oxalsäure, Ameisensäure usw. glatt zu oxydieren.

Bei seiner Beurteilung ist außer der Klarlöslichkeit fast lediglich sein Wirkungswert bestimmend.

Gehaltsbestimmung. Man löst  $15,815 \text{ g}$  zu  $1 \text{ l}$ . Bei chemisch reiner Ware würde diese Lösung genau  $\frac{1}{2}$ -normal sein. In bekannter Weise werden nun  $20 \text{ ccm}$  n. Oxalsäurelösung<sup>1)</sup> mit  $6 \text{ ccm}$  konzentrierter Schwefelsäure versetzt, auf  $60-70^\circ$  erwärmt und mit der Chamäleonlösung titriert. Aus dem Verbrauch an Permanganatlösung berechnet sich direkt der Gehalt an reinem  $\text{KMnO}_4$ . Von chemisch reinem Chamäleon würden  $40 \text{ ccm}$  der Lösung verbraucht werden. Wenn  $a \text{ ccm}$  verbraucht sind, so enthält das Muster  $\frac{4000}{a} \% \text{ KMnO}_4$ .

Anwendung. Das Kaliumpermanganat kann sowohl als Manganträger zur Herstellung von Manganbister auf der Faser, als auch als Oxydationsmittel verwendet werden. Für ersteren Zweck wird es wohl meist durch das billigere und leichter lösliche Chlormangan (Manganchlorür) im Zeugdruck ersetzt. Dagegen dient es noch vielfach für Bleichzwecke, in vielen Fällen als Hilfsbleiche neben (vor oder nach) einer anderen Bleiche, z. B. der Wasserstoffsuperoxydbleiche. Man tränkt die Ware mit  $\frac{1}{10}-\frac{1}{4} \text{ proz.}$  Lösung von Kaliumpermanganat, läßt eine halbe Stunde an der Luft oxydieren, spült gut in einem Bisulfit- oder Schwefligsäurebad (Schwefelwasser) und wäscht.

<sup>1)</sup> Bzw.  $1,3410 \text{ g}$  Natriumoxalat-Sörensen, bei  $240^\circ$  getrocknet.

### **Rhodankalium.**

KCNS = 97,25; zerfließlich.

Wasserhelle, an der Luft sich leicht rötende und zerfließliche Krystalle. Seine Gehaltsbestimmung erfolgt genau so wie beim Ammoniumsalz (s. S. 127).

Anwendung. Dasselbe wird als Reserve für Anilinfarben unter Anilinschwarz benützt.

### **Ferrocyankalium, Gelbes Blutlaugensalz, Gelbkali, Gelbes blausaures Kali, Blaukali.<sup>1)</sup>**

$\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} = 422,6$ ; L. k. W. = 28 : 100; L. h. W. = 50 : 100.

### **Ferrocyanatrium.**

$\text{Na}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 10 \text{H}_2\text{O} = 484,32$ ; leicht wasserlöslich.

Wohlausgebildete, luftbeständige Prismen von bernstein- oder citronengelber Farbe und meist sehr großer Reinheit. Die Lösung liefert mit Eisenoxydsalzlösungen die bekannte und sehr empfindliche Berliner-Blau-Reaktion.

Als Verunreinigungen können auftreten: Schwefelsaures Kalium (Natrium), kohlsaures Kalium (Natrium) und Chlorkalium (Chlornatrium). Chlorid wird durch Kochen der wässerigen Lösung mit chlorfreiem Quecksilberoxyd, Abfiltrieren und Versetzen des Filtrates mit Silberlösung (nach dem Ansäuern mit Salpetersäure) erkannt. Schwefelsäure und Carbonat werden in gewöhnlicher Weise nachgewiesen.

Gehaltsbestimmung. Man bedient sich fast stets der ebenso einfachen wie zuverlässigen Methode von de Haën<sup>2)</sup>. Danach wird die stark verdünnte Lösung (etwa 1 : 1000) mit Schwefelsäure angesäuert und mit Permanganatlösung titriert. Man löst etwa 20 g Salz zu 1 l, verdünnt 20 ccm dieser Lösung (= 0,4 g Salz) zu etwa 400 ccm mit Wasser, setzt 20 ccm Schwefelsäure (1 : 4) zu und titriert mit  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung bis zur beginnenden Rotfärbung.

1 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung = 0,08452 g  $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$

1 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung = 0,096864 g  $\text{Na}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 10 \text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> Die mitunter gebrauchte Bezeichnung „Blausures Kali“ ist zu verwerfen.

<sup>2)</sup> Annalen der Chem. u. Pharm. 90, 160.

Eisentiter  $\times 7,56$  = krystall. Blutlaugensalz (Kalisalz).

Eisentiter  $\times 8,6626$  = krystall. Ferrocyanatrium.

Gintl<sup>1)</sup> setzt eine Spur Ferrichlorid zu, um den Endpunkt deutlicher zu machen und titriert auf Verschwinden der Blaufärbung.

Gemischte Kalium-Natriumsalze. Außer dem reinen Ferrocyankalium und Ferrocyanatrium sind drei Ferrocyankalium-Natriumdoppelverbindungen existenzfähig<sup>2)</sup>. Die Untersuchung derartiger Salze bietet keine Schwierigkeiten. Der Ferrocyangehalt wird nach obiger de Haënschen Methode festgestellt, Kalium und Natrium werden in bekannter Weise bestimmt.

Anwendung. Das Gelbkali dient hauptsächlich zur Erzeugung von Berliner Blau auf der Faser, besonders als Untergrund von Schwerschwarz auf Seide; weniger für Wolle und Baumwolle; ferner als Oxydationsmittel beim Anilinschwarzdruck (Prud'homme'sches Verfahren) und wird in manchen Fällen im Kattundruck mit Alizarinfarben als Eisenbeize benützt (Dampfalizarinviolett).

Das Natriumsalz wird dem Kaliumsalz infolge seiner größeren Billigkeit häufig vorgezogen; in der Wirkung sind beide Salze nicht immer ganz identisch.

### **Ferrocyankalium, Rotes Blutlaugensalz, Rotkali. Rotes blausaures Kali.**

$K_6Fe_2C_{12}N_{12}$  = 658,82; L. k. W. = 40 : 100; L. h. W. = 66 : 100.

Dieses Salz krystallisiert ohne Krystallwasser in Prismen von braunroter Farbe. Die Lösungen färben sich am Lichte dunkler und scheiden einen blauen Niederschlag aus. Mit Eisenoxydsalzlösungen gibt es keinen, dagegen mit Eisenoxydulsalzlösungen sofort einen Niederschlag von Turnbulls Blau.

Die in dem technischen Produkte vorkommenden Verunreinigungen sind dieselben wie in dem gelben Blutlaugensalz, aus dem es durch Oxydation vermittlels Chlor, Bleihyperoxyd, Permanganat oder des elektrischen Stromes gewonnen wird, also: Sulfate, Chloride usw. Sie werden ebenso wie beim Ferrocyanalz nachgewiesen und bestimmt. Außerdem kommt unoxydiertes

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 6, 446.

<sup>2)</sup> Lange-Freudenberg, I. S. 570.

Ferrocyanalsalz als Verunreinigung vor, welches durch direkte Titration mit  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung bestimmt werden kann. Infolge der dunkeln Färbung der Ferrieyankaliumlösungen kann diese Bestimmung nur in ganz verdünnten Lösungen ausgeführt werden, weswegen sie in dieser Form, auch wegen des schlecht erkennbaren Farbenumschlages keine sehr hohen Anforderungen auf Genauigkeit erheben kann. Vielleicht leistet hier die Ruppsehe jodometrische Methode wegen der deutlicher auftretenden Jodstärkereaktion bessere Dienste.

**Gehaltsbestimmung.** Der Gehalt an Ferrieyanid wird nach Reduktion zu Ferrocyanid durch Titration mit Chamäleonlösung ermittelt (= Ferrieyanid + Ferrocyanid), von dem ein etwaig vorher bestimmter Ferrocyanidgehalt in Abzug gebracht wird. Eine Lösung von 2 g rotem Blutlaugensalz in 100 ccm Wasser wird mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzt und hierauf so viel Eisenvitriollösung in kleinen Portionen zugesetzt, bis die Farbe des Niederschlages schwarz erscheint, ein Zeichen, daß sich Eisenoxyduloxyd niedergeschlagen hat. Ein Überschuß ist zu vermeiden und führt zu falschen Resultaten. Man verdünnt nunmehr die Lösung auf 500 ccm, filtriert 250 ccm ab (= 1 g Substanz), säuert mit Schwefelsäure an und titriert nach de Haën mit  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung wie gelbes Blutlaugensalz<sup>1)</sup>.

1 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Permanganatlösung = 0,13176 g Ferrieyankalium.  
Eisentiter der Chamäleonlösung  $\times 11,166$  = Ferrieyankalium.

Außer der Reduktion vermittelt Eisenvitriol wird z. B. nach Gintl<sup>2)</sup> in sehr einfacher Weise mit Natriumamalgam reduziert. Einige erbsengroße Stücke Amalgam werden in die neutrale oder alkalische Lösung gebracht, welche in 10 Minuten quantitativ reduziert wird. Nun säuert man an und titriert wie oben.

**Anwendung.** Das Rotkali wird hauptsächlich als Oxydationsmittel im Zeugdruck zu Ätzzwecken benützt (Anilinschwarz, Alizarinfarbstoffe, Anilinfarbstoffe, Indigo). Beim Ätzen der Alizarin- und Anilinfarbstoffe auf Baumwolle wird es meist zusammen mit chlorsauren Salzen, für die Indigoätze zusammen mit Alkali verwendet, wobei u. a. auch Magnesia und Wasserglas anwendbar ist. Es wurde ehemals auch zur Oxydation des Blau-

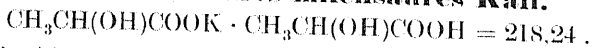
<sup>1)</sup> Lange-Freudenberg, I. S. 569.

<sup>2)</sup> Mohr, Titrimethoden, 6. Aufl., S. 237.



holzfarbstoffes auf der Faser gebraucht. Schließlich kommt es noch beim Blaumachen (Grundieren mit Turnbolls Blau) von Souple-Seide in Verbindung mit Eisenoxydulsalzen zur Verwendung.

**Lactolin. Saures milchsäures Kali.**



(Lactolin A<sup>1</sup>) = saures milchsäures Natron, Lactolin B<sup>1</sup>) = saures milchsäures Ammonium.)

Das Lactolin, saures milchsäures Kali, stellt eine Mischung von milchsäurem Kali und freier Milchsäure dar. Es kommt als bräunlichgelbe, dicke Flüssigkeit mit einem Gehalt von 50 (Gew. % in den Handel und wird von C. H. Boehringer Sohn<sup>2</sup>) neben zwei anderen Marken, Lactolin A und Lactolin B, welche das entsprechende Natrium- und Ammoniumsalz repräsentieren, hergestellt.

Die im Lactolin vorkommenden Verunreinigungen sind die nämlichen wie in der technischen Milchsäure, die Prüfung erfolgt demgemäß nach den unter Milchsäure dargelegten Methoden.

Gehaltsbestimmung. a) Basizität. Die Basizität des Lactolins wird durch Titration mit n. Alkali (Phenolphthalein) ermittelt. Hierbei wird lediglich die freie Milchsäure titriert. Zur Feststellung eines Milchsäureanhydridgehaltes wird wie bei Milchsäure mit überschüssigem Alkali aufgeköcht und der Überschuß mit Säure zurücktitriert.

1 cem n. Alkali = 0,0905 g Milchsäure.

Etwaig vorhandene andere, freie Säuren werden hierbei mitbestimmt. Ein Schluß aus dem Gehalt an freier Milchsäure auf den Gehalt an milchsäurem Salz ist unzulässig, da nicht immer auf ein Molekül Milchsäure ein Molekül Alkalilactat zugegen zu sein braucht. So gibt A. Ganswindt<sup>3</sup>) beispielsweise das Verhältnis von 43,57% Gesamtmilchsäure und 14,62% Kali an. Die Basizität eines Produktes kann also nur auf Grund der acidimetrischen Titration (bei Abwesenheit anderer freier Säuren) in Verbindung mit einer Gesamtmilchsäurebestimmung ermittelt werden.

<sup>1</sup>) Fabrikationsmarken der Firma C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh.

<sup>2</sup>) D. R. P. 105 048.

<sup>3</sup>) Einführung in die moderne Färberei, S. 108.

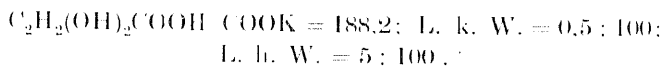
b) Gesamtmilchsäure. Die Gesamtmilchsäure wird am besten nach der Methode von Ulzer und Seidel festgestellt (s. S. 114). Wenngleich diese Methode umständlich und nicht sehr genau ist, so fehlt bislang eine geeignetere.

c) Basen. Die Basen (Kalium, Natrium, Ammonium) werden nach den unter den entsprechenden Salzen besprochenen Methoden ermittelt.

Technische Prüfung des Wirkungswertes. Neben der analytischen Prüfung des Lactolins wird man zweckmäßig eine technische Wertbestimmung ausführen und sich hierbei genau den Anwendungsbedingungen der Technik anpassen (s. u. Chromkali).

Anwendung. Das Lactolin ist ein vorzügliches Ersatzmittel für Weinstein beim Chromieren der Wolle. Nach Kapff<sup>1)</sup> übertrifft es bzgl. Chromsäurereduktion sämtliche anderen Hilfsbeizen außer Ameisensäure, wenn auf 3% Lactolin 1% Schwefelsäure mit verwandt wird. Dabei wird das gesamte Chrom als Chromoxyd auf der Faser fixiert, während bei Anwendung von Lactolin allein nur 80% des Gesamtchroms fixiert werden.

### **Weinstein. Kaliumbitartrat. Saures weinsaures Kali. Cremor Tartari.**



Der Weinstein kommt in sehr verschiedenen Reinheitsgraden in den Handel: als roher Weinstein, als „Halbkryrstall“ und als raffinierte Ware. Die Untersuchungsmethoden haben sich zum Teil nach der Reinheit und der Färbung des Salzes zu richten. Der rohe Weinstein kommt meist in Form von grau bis rötlich-grau gefärbten, krystallinischen Krusten, als Pulver oder auch als sog. Halbkryrstalle in den Handel. Der gereinigte oder raffinierte Weinstein ist farblos und bildet harte Krystalle oder ein Pulver (gemahlener Weinstein).

Bei der Beurteilung des Weinsteins ist der Bitartratgehalt und der Gesamtweinsäuregehalt wichtig. Ersterer ist für die Darstellung von reinem Bitartrat und anderen weinsauren Salzen, letzterer für alle Verwendungsarten von Interesse.

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1903, 357.

Als Verunreinigung kommt überschüssiges Wasser, Kalk, Tonerde, Eisen und Phosphorsäure vor. Früher wurden zuweilen beträchtliche Verunreinigungen durch Alaun und andere saure Salze beobachtet, als die Ware nur nach Titration gekauft wurde; heute werden solche Täuschungen seltener versucht, da die handelsüblichen Bestimmungsmethoden dieselben aufdecken.

Wassergehalt. Wenngleich es im allgemeinen nicht üblich ist, den Wassergehalt bei den Befunden anzugeben, so ist solcher bei Rohweinstein doch von großem Interesse, weil ungenügend getrocknete Warenposten durch die Entwicklung von Spalt- und Schimmelpilzen oft in wenigen Wochen um mehrere Prozente im Weinsäuregehalt zurückgehen. Es ist deshalb zweckmäßig, den Wassergehalt durch Trocknen bei  $100^{\circ}$  zu ermitteln.

Bitartratbestimmung. a) Direkte Titration. Reiner Weinstein kann direkt mit n. Alkali (Phenolphthalein) titriert werden.

1 cem n. Alkali = 0,1882 g Kaliumbitartrat.

Niedere und mittlere Qualitäten liefern nach dieser Methode nur annähernde Resultate. Wegen des Gehaltes an sauren Salzen und sauren organischen Körpern können die Zahlen um 3–5% zu hoch ausfallen. Etwaige Verfälschungen durch saure Salze, z. B. Alaun, werden hierbei nicht aufgedeckt, sondern als Weinstein mitgemessen.

b) Oulmansche Methode. Die handelsübliche Oulmansche Methode ist folgende<sup>1)</sup>: 3,76 g des feingepulverten Weinstains bringt man in eine Literflasche, fügt 750 cem Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und kocht höchstens 5 Minuten. Man füllt auf 1 l, filtriert und dampft 250 cem zur Trockne. Der noch heiße Rückstand wird mit 5 cem Wasser angefeuchtet und nach dem Erkalten mit 100 cem Alkohol (95 proz.) gründlich verrührt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde dekantiert man den Alkohol durch ein trockenes Filter und löst nach völligem Abtropfen des Alkohols den etwa auf das Filter gekommenen Weinstein durch siedendes Wasser in die Schale zum Hauptquantum zurück, bringt das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 100 cem und titriert mit  $\frac{1}{5}$ -n. Alkali. Zu der Zahl der verbrauchten cem addiert man 0,2 cem, um den Verlust durch gelöstes Bitartrat auszugleichen.

1 cem  $\frac{1}{5}$ -n. Alkali = 0,03764 g Weinstein.

<sup>1)</sup> Stiefel, Das Raffinieren des Weinstains, Wien 1894.

Gesamtweinsäurebestimmung. a) Originalmethode (Goldenberg<sup>1)</sup>). Die Substanz wird mit einem Überschuß von kohlensaurem Kali gekocht, wodurch der Kalk gefällt und die Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geht. Man filtriert, fällt einen aliquoten Teil der Lösung durch Essigsäure und Alkohol und titriert den mit Alkohol gewaschenen Weinsteinniederschlag. Bei stark verunreinigten Weinsteinsorten werden etwas zu hohe Resultate erhalten.

b) Gantters Modifikation. 10 g Salz werden mit 6–8 g kohlensaurem Kali und 100 cem Wasser 1½ Stunden auf dem Wasserbade digeriert, dann 15 Minuten gekocht, auf 200 cem aufgefällt, filtriert und 50 cem des Filtrates auf etwa 10–20 cem eingedampft. Dann setzt man 5 cem Eisessig zu, erwärmt ¼ Stunde auf dem Wasserbade, fügt unter Umrühren 100 cem 95proz. Alkohol hinzu, dekantiert durch ein Filter, wäscht mehrmals mit 90proz. Alkohol und bringt die Hauptmenge des Niederschlages auf das Filter. Nun wäscht man bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Alkohol, stößt das Filter durch, spült den Niederschlag mit siedendem Wasser in ein Becherglas und titriert wie oben mit Alkali.

c) Salzsäuremethode. Ganz ähnlich der vorstehenden ist die Goldenbergsche Salzsäuremethode<sup>2)</sup>. Nach derselben wird der Weinstein erst mit Salzsäure zersetzt. 6 g Weinstein werden mit 9 cem Salzsäure (sp. G. 1,1) angerührt und eine Stunde stehen gelassen; dann verdünnt man mit gleichem Volumen Wasser, läßt wieder unter zeitweiligem Umrühren eine Stunde stehen und füllt auf 100 cem. 50 cem des Filtrates werden mit 18 cem Pottaschelösung (= 3,6 g  $K_2CO_3$ ) 10 Minuten gekocht und wie bei b) behandelt. Diese Methode gilt als die maßgebende Methode, welche meist bei Schiedsanalysen zur Ausführung gelangt. Die zur Titration verwendete Natronlauge wird am besten gegen chemisch reinen Weinstein eingestellt.

Anwendung. In der Wollfärberei als Zusatz zum Beizbade beim Beizen mit Ton-, Zinnsalzen und vor allem mit Kaliumbichromat. Man wendet zum Chromieren der Wolle je nach der zu färbenden Tiefe 1, 2, 3, 4% Bichromat an, worauf die gleichen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 270.

<sup>2)</sup> Goldenberg, Géromont & Co., Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 312 u. 383.

Teile Weinstein kommen (näheres s. u. Chromkali). In den letzten Jahren sind dem Weinstein ernste Konkurrenten erstanden, Ameisensäure, Lactolin u. a., die billiger, zum Teil auch besser als Weinstein wirken. Infolge des hohen Preises des Weinstein werden minderwertigere Substitute in den Handel gebracht, die Oxalsäure, Alaun, Kochsalz, Glaubersalz u. ä. enthalten. „Weinsteinpräparat“ ist Natriumbisulfat (s. S. 139).

**Kaliumsulfat**,  $K_2SO_4$ , wird für einige Spezialzwecke empfohlen, als Reserve für Nitranilinrot und  $\alpha$ -Naphthylaminbordeaux, sowie zum Ätzen einiger basischer Farbstoffe. Es ist analog dem Natriumsalz.

**Kaliumpyrosulfat** (Metasulfat),  $K_2S_2O_5$ , soll zum Färben von Türkischrot (nach einem Verfahren der Farbwerke Höchst) Anwendung finden.

**Kaliumhypochlorit**,  $KOCl$ , ist analog dem unterchlorigsauren Natron. Es ist das ursprüngliche „Eau de Javelle“ und wird durch Umsetzung von Chlorkalk mit Pottasche gewonnen.

**Kaliumbioxalat**,  $C_2O_4HK + H_2O$ , wird in der Lappenfärberei bisweilen als Fleckmittel für Tinten- und Eisenflecke benützt.

**Überbleisures Kali** wird durch Lösen von Bleisuperoxyd in kochender Kalilauge erhalten und dient zur Erzeugung des Bonnetschen Bleibisters auf Baumwolle. Die mit diesem Präparat getränkte Baumwollfaser fixiert das Bleisuperoxyd schon durch überschüssiges Wasser.

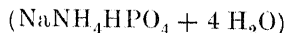
## Magnesiumverbindungen.

### Bestimmung der Magnesia.

a) Als Pyrophosphat. Nach B. Schmitz<sup>1)</sup> versetzt man die saure, ammonsalzhaltige Magnesiumsalzlösung mit überschüssigem Alkaliphosphat, erhitzt zum Sieden und gibt zu der heißen Lösung sofort  $\frac{1}{3}$  ihres Vol. 10 proz. Ammoniak zu, läßt erkalten, filtriert nach einigem Stehen, wäscht mit  $2\frac{1}{2}$  proz. Ammoniak, trocknet, glüht und wägt das  $Mg_2P_2O_7$  (s. a. u. Natronphosphat S. 165).

<sup>1)</sup> Treadwell, II. S. 57.

Nach der Methode von Gibbs erhält man ebenso genaue Resultate: Die neutrale Magnesiumsalzlösung wird bei Siedehitze mit einer n. Lösung von Natriumammoniumphosphat



versetzt, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Man läßt erkalten und fügt unter Umrühren  $\frac{1}{3}$  des Volumens 10proz. Ammoniak hinzu. Nach 2—3 Stunden wird dekantiert, filtriert, wie oben gewaschen, getrocknet, geglüht und als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gewogen.

$$1 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,3625 \text{ g } \text{MgO}.$$

b) Colorimetrische Bestimmung<sup>1)</sup> (kleiner Mengen). Die Magnesia wird wie oben als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, dieses in Salpetersäure gelöst und die in dem Niederschlag enthaltene Phosphorsäure nach dem bekannten colorimetrischen Prinzip durch Füllen mit Ammoniummolybdat bestimmt, woraus schließlich die Magnesiamege berechnet wird. Die störende Wirkung der Kalksalze wird dadurch beseitigt, daß die zu untersuchende Lösung vor der Fällung mit Phosphat mit einigen Tropfen Ammoniumoxalatlösung versetzt wird.

### **Magnesiumoxyd, gebrannte Magnesia.**

$$\text{MgO} = 40,36.$$

Es bildet ein weißes, amorphes Pulver, das zur Herstellung von Magnesiumsalzen und zum Abstumpfen von Säure bei Vermeidung einer alkalischen Reaktion dient.

### **Chlormagnesium, Magnesiumchlorid.**

$$\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 203,35; \text{L. k. W.} = 166:100; \text{L. h. W.} = 333:100.$$

Zerfließliche, farblose Krystalle oder Krystallmassen, welche meist noch kleine Anteile von Bittersalz, Glaubersalz, Kochsalz und Chlorkalium enthalten. Durch Behandeln mit absolutem Alkohol, in dem Chlormagnesium löslich ist, können die Verunreinigungen leicht isoliert und bestimmt werden. Das Salz sei möglichst klar löslich und von neutraler Reaktion.

Anwendung. Als Beschwerungsmittel für Baumwolle und Wolle. Ein Bad von 9–10° Bé liefert auf Baumwolle eine Erschwerung von ca. 20–30%. Man kann diese Art Erschwerung leicht an dem feuchten und weichen Griff der Ware erkennen.

<sup>1)</sup> O. Schreiner und S. Ferris, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 903.

Zur Erzielung eines weichen, angenehmen Griffes von Geweben wird es gleichfalls in der Appretur in ausgedehntem Maße angewandt. Nebenbei verhindert das Salz Pilzbildung und beschwert das Gewebe. Es sollte in nicht zu großer Konzentration angewandt werden, da bei nachfolgenden Operationen unter der Einwirkung von Hitze und Druck Zersetzungen stattfinden und freie Salzsäure entstehen kann ( $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2 \text{HCl}$ ), die den Stoff mürbe macht. Während ein Quantum von etwa 100 g pro kg Appretmasse vollauf genügen dürfte, wird mitunter das mehrfache davon angewandt. Das Salz dient ferner in der Schlichterei dazu, die Fäden feuchtgeschmeidig zu erhalten; in der Carbonisation der Wolle und zur Herstellung elektrolytischer Bleichlaugen (des Magnesiumhypochlorits) durch Elektrolysieren konzentrierter Lösungen von 27° Bé (Verfahren von Hermite).

**Schwefelsaure Magnesia. Magnesiumsulfat. Bittersalz.**

$\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} = 246,53$ ; L. k. W. = 26:100; L. h. W. = 71,5:100.

Farblose Krystalle, die vielfach durch Chloride und Alkalisulfat verunreinigt sind.

Anwendung. In der Appretur bestimmter Gewebe. Es hat einen ähnlichen Effekt wie das Chlorid, nur liefert es, da nicht hygroscopisch, keinen feuchten Griff. Als Beschwerungsmittel, mit oder ohne Magnesiumchlorid. Als Zusatz zum Farbbade bei einigen basischen Farbstoffen in der Wollfärberei. Als Alkalimilderungsmittel in der Natriumsuperoxydbleiche, oft in Verbindung mit Glucose o. ä. Das Salz wurde in früheren Jahren vielfach als Verfälschungsmittel des Zinnsalzes benützt.

**Salpetersäure Magnesia. Magnesiumnitrat.**

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 148,38$ .

Dieses Salz wird meist durch Sättigen verdünnter Salpetersäure mit kohlensaurer Magnesia vom Verbraucher hergestellt. Zum Schluß wird noch etwas gebrannte Magnesia zugesetzt, gelinde erwärmt, absitzen gelassen und auf 15° Bé gestellt.

Anwendung. Sehr beschränkt; für einige Zwecke als Beize im Zeugdruck, meist in Kombination mit anderen Beizen als sog. Doppelbeize.

**Kohlensaure Magnesia, Magnesiumcarbonat.**

$\text{MgCO}_3 = 84,36$ ; wasserunlöslich.

Leichtes, schaumiges Pulver, das in geringem Maße zur Darstellung anderer Magnesiumsalze (wie z. B. der essigsäuren, der salpetersäuren Magnesia), ferner beim Ätzen von Alizarinfarbstoffen auf Baumwollstoff, als Zusatz zu den Vordruckreserven unter Anilinschwarz u. ä. gebraucht wird.

**Magnesiumhypochlorit, Unterchlorigsaure Magnesia, Ramsays Bleichflüssigkeit, Grouvelles Bleichflüssigkeit.**

$\text{MgOCl}_2 = 111,26$ ; nur in Lösung haltbar.

Es wird durch Wechselwirkung von Chlorkalk und Bittersalz gewonnen und ist eine dem Chlorkalk analoge Verbindung. Sein Wirkungswert wird wie bei Chlorkalk oder Alkalihypochloriten bestimmt.

Anwendung. Beschränkt. Die Ramsaysche Bleichflüssigkeit soll milder wirken als die Javellesche Lauge und der Chlorkalk, weil die Nebenwirkung eines freien, wasserlöslichen Alkalis in Wegfall kommt. Daraus wird ein Vorteil beim Bleichen zarter Stoffe hergeleitet.

**Essigsäure Magnesia, Magnesiumacetat.**

$\text{Mg}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 = 142,4$ ;  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 214,46$ .

Das Salz wird durch Sättigen von Essigsäure mit kohlensaurer Magnesia erhalten und dient ähnlichen Zwecke wie essigsaurer Kalk. H. Koechlin benutzt diese Verbindung im Zeugdruck in Kombination mit essigsaurer Tonerde und essigsaurem Chrom als „Doppelbeize“ oder „gemischte Beize“, speziell bei Farbstoffen der Eosingruppe. Als Lösung von 24° Bé zum Reservieren von Anilinschwarz benutzt.

## Calciumverbindungen.

### *Bestimmung des Kalks.*

a) Gravimetrisch als Kalk,  $\text{CaO}$ . Die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung, welche außer Alkalien keine anderen Metalle enthalten darf, wird mit Chromammonium ver-



setzt, zum Sieden erhitzt und mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat gefällt. Nach 4–12stündigem Stehen dekantiert man dreimal mit warmem, ammonoxalathaltendem Wasser, filtriert und wäscht mit heißem, ammonoxalathaltendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrate. Das so erhaltene Calciumoxalat wird getrocknet und im Platintiegel vorsichtig verbrannt, dann bei bedecktem Tiegel kräftig, zuletzt 20 Minuten vor dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht und als  $\text{CaO}$  gewogen.

b) Alkalimetrisch. Der nach a) erhaltene Kalk wird in Wasser gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (Phenolphthalein) titriert.  
 1 cem n. Salzsäure = 0,02805 g  $\text{CaO}$ .

c) Oxydimetrisch. Man fällt das Calcium nach a) als Oxalat, filtriert, wäscht mit heißem Wasser vollständig aus, spült den noch feuchten Niederschlag mit Wasser in ein Becherglas, läßt mehrmals verdünnte warme Schwefelsäure durch das Filter laufen, um alles Calciumoxalat sicher zu zersetzen, fügt noch 20 cem Schwefelsäure (1 : 1) zu der trüben Lösung, verdünnt auf etwa 300–400 cem mit heißem Wasser und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung bei 60–70°.

1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung = 0,002005 g  $\text{Ca}$  = 0,002805 g  $\text{CaO}$ .

d) Differenztitrationmethode. 0,25–0,5 g Substanz werden in einem  $\frac{1}{4}$  l-Meßkolben mit genau gemessener, titrierter Ammonoxatlösung (z. B. 50 cem einer Lösung von 25 g zu 1 l, gegen Permanganat eingestellt) im Überschuß wie oben gefällt, auf Marke aufgefüllt und in einem aliquoten Teil des klaren Filtrates (etwa 100 cem, entsprechend 0,1–0,2 g Substanz) die überschüssige Oxalsäure nach Zusatz von Schwefelsäure bei 60 bis 70° mit titrierter Chamäleonlösung zurücktitriert. Aus dem Überschuß der Oxalsäure wird der Verbrauch (reduziert auf das Gesamtquantum) und hieraus der Kalkgehalt berechnet.

*Trennung der Magnesia vom Kalk.* Bei der gewöhnlichen Kalkfällung als Oxalat wird etwaig anwesende Magnesia meist in beträchtlichen Mengen okkludiert und muß durch wiederholtes Lösen und Wiederfällen entfernt werden. Nach folgender Vorschrift Treadwells<sup>1)</sup> wird der Kalk rein gefällt und enthält höchstens 0,1–0,2% Magnesia, welcher Fehler durch ein

<sup>1)</sup> Treadwell, II. S. 66.

Manko an Kalk, der bei der Magnesia gefunden wird, gerade kompensiert wird. Man verdünnt die Lösung mit heißem Wasser so, daß das Magnesium in einer Konzentration von höchstens  $\frac{1}{50}$ -n. vorhanden ist, und fügt eine reichliche Menge Ammonchlorid zu. Zu dieser Lösung gießt man eine hinreichende Menge kochender Oxalsäurelösung, die mit der 3—4fach äquivalenten Menge Salzsäure versetzt ist. Zu der kochenden mit etwas Methylorange gefärbten Lösung setzt man unter Rühren sehr verdünntes Ammoniak bis zur Gelbfärbung zu (innerhalb einer halben Stunde mit Pausen). Alsdann wird ein großer Überschuß an heißer Ammonoxalatlösung hinzugegeben, 4 Stunden stehen gelassen, filtriert und mit warmer 1 proz. Ammonoxalatlösung gewaschen, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorreaktion zeigt. Schließlich wird wie bei a) weiter verfahren.

### **Ätzkalk, Gebrannter Kalk, Ungelöschter Kalk, Kalk.**

$\text{CaO} = 56,1$ ; L. k. W. = 1 : 778; L. h. W. = 1 : 1270.

Gelöschter, abgelöschter Kalk,  $\text{Ca(OH)}_2 = 74,16$ .

Ein gut gebrannter Kalk bildet harte, staubig trockene, grau-lich oder gelblich weiße Stücke, welche in der Hauptsache aus Ätzkalk bestehen, aber je nach dem Ursprung des zum Brennen verwendeten Kalksteines mit wechselnden Mengen Magnesia, Tonerde und Eisenoxyd verunreinigt sind. Beim Liegen an feuchter Luft wird er allmählich bröcklig und zerfällt zu einem weißen Pulver, welches zum Teil aus Kalkhydrat, zum Teil aus kohlensaurem Kalk besteht. Beim Übergießen mit wenig Wasser erhitzt er sich stark und zerfällt unter Ausstoßung reichlicher Wasserdämpfe und Verbreitung eines laugenartigen Geruches unter Wasseraufnahme zu Kalkhydrat oder gelöschtem Kalk; bei weiterem Wasserzusatz bildet der Kalk einen zarten weißen Brei, den Kalkbrei, und, weiter verdünnt, die sog. Kalkmilch. Der in Wasser klar gelöste Kalk liefert das sog. Kalkwasser, welches bei einem Gehalte von etwa 1,28 g CaO in 1 l gesättigtes Kalkwasser darstellt.

Von einem guten Kalk wird verlangt, daß er beim Löschen ein feines Pulver ergeben und sich weich anfühlen soll, daß er ferner beim Anrühren mit wenig Wasser einen zähen und glatten, schlüpfrigen Brei liefert, d. h. daß er „fett“ ist. Im anderen Falle nennt man den Kalk „mager“, was auf größeren Gehalt an Mag-

nesia und Tonerde hinweist. Er darf vor allen Dingen nicht beträchtliche Mengen Steine enthalten, die nicht nur völlig wertlos, sondern meist äußerst hindernd sind. Der Kalk muß sich ferner in Salpetersäure bis auf einen geringen Rückstand klar lösen und zwar ohne oder fast ohne Aufbrausen.

Die Probenahme eines Kalkes ist meist recht schwierig, da er keine homogene Masse darstellt. Deshalb muß ein möglichst großes Quantum eines Postens zum Ziehen des Durchschnittsmusters zur Anwendung gelangen.

Bestimmung des freien Ätzkalkes. Man wägt 100 g des gut gezogenen Durchschnittsmusters ab, löscht sorgfältig, bringt den Brei in einen Halbliterkolben, füllt mit kohlenstoffsaurem Wasser zur Marke auf und pipettiert unter Umschütteln 100 ccm heraus, läßt diese in einen Halbliterkolben fließen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalt 25 ccm (= 1 g Substanz) zur Untersuchung. Man setzt Phenolphthalein zu und titriert mit n. Salzsäure, bis die Rosafärbung verschwunden ist, was eintritt, wenn aller freier Kalk gesättigt, aber  $\text{CaCO}_3$  noch nicht angegriffen ist. Sehr genaue Resultate werden nur erhalten, wenn die Entnahme der Lösungen aus dem Meßkolben unter gutem Umschütteln vorgenommen wird.

1 ccm n. Salzsäure = 0,02805 g  $\text{CaO}$ .

Bestimmung der Kohlensäure. Man titriert  $\text{CaO}$  und  $\text{CaCO}_3$  zusammen durch Auflösen in überschüssiger n. Salzsäure und Zurücktitrieren des Überschusses mit n. Alkali und Methylorange. Nach Abzug des vorher gefundenen  $\text{CaO}$ -Gehaltes erhält man die Menge des  $\text{CaCO}_3$ .

Bestimmung des Wassers in gelöschtem Kalk. Man wägt aus einem verschlossenen Wägeröhrchen ca. 1 g ab und erhitzt im Platintiegel allmählich, zuletzt bis zur starken Rotglut, läßt im Exsiccator erkalten und wägt zurück. Der Gewichtsverlust = Wasser + Kohlensäure.

Anwendung. Der Kalk findet sehr vielseitige Anwendung in der Färberei: zur Darstellung von essigsaurem Kalk; in der Türkischrotfärberei als Zusatz bei zu weichem Wasser zum Färbende; als Zusatz zur Waid-, Vitriol- und Zink-Kalk-Küpe; in der Baumwollfärberei als Blauholz-Kalk-Schwarz; beim Bäuhen und Bleichen der Baumwolle; zum Fixieren von Metallsalzen; zum

Kaustizieren der Soda und Pottasche; zur Darstellung des Chlorkalks und in weitgehendstem Maße bei der Enthärtung bzw. Reinigung des Wassers sowie bei der Behandlung der Abwässer.

Gehalte von Kalkmilch nach Blattner.

Grad Baumé	Gewicht von 1 l g	CaO im l g	Grad Baumé	Gewicht von 1 l g	CaO im l g
1	1007	7,5	16	1125	159
2	1014	16,5	17	1134	170
3	1022	26	18	1142	181
4	1029	36	19	1152	193
5	1037	46	20	1162	206
6	1045	56	21	1171	218
7	1052	65	22	1180	229
8	1060	75	23	1190	242
9	1067	84	24	1200	255
10	1075	94	25	1210	268
11	1083	104	26	1220	281
12	1091	115	27	1231	295
13	1100	126	28	1241	309
14	1108	137	29	1252	324
15	1116	148	30	1263	339

**Kohlensaurer Kalk, Calciumcarbonat, Kreide, Schlammkreide.**

$\text{CaCO}_3 = 100,1$ ; L. k. W. = 1 : 10 600; L. h. W. = 1 : 8834.

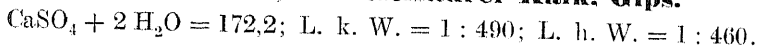
Der technische Handelsartikel kommt meist in geschlämmtem Zustande als weiches, unlösliches, sehr fein verteiltes Pulver auf den Markt, welches fast ganz aus kohlensaurem Kalk mit geringem Gehalt an kohlensaurer Magnesia besteht. Die Kreide darf keine harte, steinige Stücke enthalten und muß in Salzsäure und Essigsäure ohne Rückstand löslich sein. Für manche Verwendungsarten kommt ein etwaiger Eisengehalt in Betracht. Bei einer vollständigen Analyse kann noch das Unlösliche (in Salzsäure), das organische Unlösliche und der Magnesiagehalt bestimmt werden.

Gehaltsbestimmung. Diese erfolgt wie beim Ätzkalk der Carbonatgehalt. Man löst 1 g in 25 cem n. Salzsäure und titriert den Überschuß mit n. Alkali zurück.

1 cem verbrauchter n. Salzsäure = 0,02805 g CaO = 0,05005 g  $\text{CaCO}_3$ .

**Anwendung.** Die Kreide dient vornehmlich in Form von Kreidebädern zum Neutralisieren vorhandener Säuren, wo die Gegenwart von Alkali zu vermeiden ist; ferner zur Herstellung anderer Kalksalze. Sie wird weiter beim Türkischrotfärben und Drucken mit Alizarin zur Fixation der Tonerde (Abkreiden), sowie auch als Zusatz zu den Brechweinsteinbädern in der Druckerei benützt. Außerdem kann sie, wie Zinkweiß u. ä., als weißes Pigment zum „Weißfärben“ dienen. Sie hat hier lediglich die Rolle eines mechanischen Blend- oder Deckmittels, z. B. beim Weißätzen von Farbstoffen, die kein genügend reines Weiß ergeben oder bei ungebleichten Faserstoffen zur Verdeckung der natürlichen Faserfärbung.

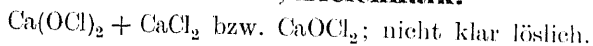
### **Calciumsulfat, Schwefelsaurer Kalk, Gips.**



Dieses Salz ist mitunter mit Carbonat (Aufbrausen mit Säure), Alkalisulfat und Chlorid verunreinigt. Es kommt als geschlämmtes, höchst feines, weißes Pulver in den Handel. Das wasserfreie Salz wird auch „Anhydrid“ genannt.

Seine Anwendung ist sehr beschränkt als Zusatz zu schweren Appreten und als Beschwerungsmittel. Seine Schwerlöslichkeit wird mitunter dazu benutzt, das Salz durch Doppelumsetzung in der Faser selbst zu erzeugen.

### **Chlorkalk, Bleichkalk.**



Der technische Chlorkalk ist ein wechselndes Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium, Calciumhydroxyd und Wasser. Sein wirksamer Bestandteil wird am besten durch die Formel  $\text{CaOCl}_2$  wiedergegeben. Über seine wahre Konstitution kann noch nichts Positives gesagt werden<sup>1)</sup>.

**Grädigkeit des Chlorkalks.** Die technische Analyse umfaßt ausschließlich dessen Gehalt an bleichendem Chlor. Man drückt in England und Amerika allgemein, in Deutschland

<sup>1)</sup> Näheres über die Bildung und Theorie des Chlorkalks: (L. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl., III. Bd. S. 371 u. ff.; Ditz. Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 3ff., 1905, 1690; Winteler, daselbst 1902, 773; v. Tiesenholtz, Journ. f. prakt. Chem. 1902, 512; 1906, 301; Tarugi, Gaz. chim. ital. 1904, 254; Schwarz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 138.

und anderen Ländern gewöhnlich das bleichende Chlor in Gewichtsprozenten aus. Dagegen sind in Frankreich und teilweise auch in anderen Ländern die Gay-Lussac-Grade gebräuchlich, welche die von 1 kg Chlorkalk erzeugte Anzahl Liter Chlorgas, auf 0° und 760 mm reduziert, angeben. Die nachstehende Tabelle zeigt das Verhältnis zwischen den französischen Graden und den Gewichtsprozenten (deutsch-englisch-amerikanischen Graden).

**Gehaltsbestimmung.** Bei der veränderlichen Natur dieser Ware muß auf die richtige Entnahme und Aufbewahrung der Proben ganz besonderes Gewicht gelegt werden. Berührung mit der Luft, Tageslicht und besonders das direkte Sonnenlicht wirken sehr schädlich ein. Die Proben müssen deshalb in gut verschlossenen Gefäßen, an einem kühlen und dunklen Orte aufbewahrt werden.

a) Die Gay-Lussac-Methode ist die älteste und heute noch in Frankreich herrschende Methode, welche in allen übrigen Ländern längst, weil ungenau, verlassen ist. Sie beruht auf der Behandlung des Chlorkalks mit salzsaurer Lösung von arseniger Säure, bereitet durch Auflösen von 4,409 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Salzsäure und Wasser zu 1 l, mit Indigolösung als Indicator. 10 ccm der Arsenlösung werden mit Indigolösung versetzt und nun von der durch Verreiben von 10 g Chlorkalk mit Wasser auf 1 l dargestellten Lösung so lange zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. 0,04409 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  (= 10 ccm der Lösung) entsprechen gerade 10 ccm Chlorgas von 0° und 760 mm Druck. Die Methode ist ungenau, weil die arsenige Säure in verdünnten Lösungen nicht mehr wirkt und beim Auslaufen des Chlorkalkbreis aus der Bürette nie vollkommen gleichförmige Verteilung erreicht werden kann.

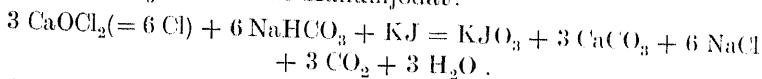
b) Bunsens jodometrische Methode. 7,1 g Chlorkalk werden zerrieben und auf 1 l aufgefüllt. 50 ccm der Lösung (= 0,355 g Substanz) werden mitsamt dem Ungelösten in 1 l Wasser pipettiert und 1 g Jodkalium, sowie etwa 10 Tropfen Salzsäure zugegeben. Man rührt einmal vorsichtig um und titriert rasch, ohne zu rühren, mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung, bis die Färbung schwach gelb erscheint. Dann versetzt man mit Stärkelösung und titriert langsam zu Ende, bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

$$2 \text{Cl} + 2 \text{KJ} = 2 \text{KCl} + 2 \text{J}; \quad 2 \text{J} + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{NaJ};$$

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung = 0,00355 g bleichendes Chlor, oder

bei der obigen angewandten Menge: je 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat = 1% bleichendes Chlor. Bei sorgfältiger Ausführung gibt diese Methode gute Resultate, aber bestenfalls keine besseren als das Penotsche Verfahren.

c) Pontius' Methode<sup>1)</sup>. Pontius empfiehlt seine Methode besonders zur schnellen Orientierung, sie ist aber von anderen Analytikern nachgeprüft und als recht zuverlässig befunden worden. Man löst 7,1 g Chlorkalk wie gewöhnlich zu 1 l Wasser, nimmt 50 cem (= 0,355 g Substanz) heraus, löst darin 3 g festes Natriumbicarbonat, fügt 1–2 cem Stärkelösung hinzu und titriert sofort (bevor die freiwerdende unterchlorige Säure auf die Stärke einwirken kann) unter gutem Umrühren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodkaliumlösung, bis die rotbraune, später blaue Farbe nicht mehr verschwindet, sondern eine bleibende hellblaue Färbung entsteht. Die Reaktion beruht auf der Umsetzung der unterchlorigen Säure mit  $\text{NaHCO}_3$  und KJ in Kaliumjodat:



Auf 1 Atom bleichendes Chlor braucht man also  $\frac{1}{6}$  Molekül KJ = 27,667 g. Auf 1 l  $\frac{1}{10}$ -n. Jodkaliumlösung werden demnach 2,7667 g Jodkalium gelöst. Jedes cem dieser Lösung zeigt dann 0,00355 g bleichendes Chlor an. Die Jodkaliumlösung wird zweckmäßig gegen einen Chlorkalk von bekanntem Gehalt eingestellt.

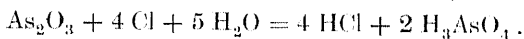
Pontius empfiehlt seine Methode auch zur Analyse von Bleichflüssigkeiten (Alkalihypochloriten). Da nur die freie unterchlorige Säure quantitativ reagiert, wird das Salz durch Borsäure freigemacht.

d) Penotsche Methode. Die für genaue Bestimmungen weitaus gebräuchlichste und absolut fehlerfreie Methode ist die Penotsche Methode, welcher von Lunge<sup>2)</sup> folgende Form gegeben worden ist. Darstellung der Natriumarsenitlösung: Man wägt 4,950 g reine arsenige Säure (Handelsware ist zu prüfen: gelbliches Sublimat rührt von  $\text{As}_2\text{S}_3$  her, soll vollständig flüchtig sein, über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet) genau ab, kocht mit ca. 10 g Natriumbicarbonat chemisch rein und ca. 200 cem Wasser bis zur völligen Auflösung, setzt noch einmal 10 g

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1904, 59.

<sup>2)</sup> Lunge-Lunge, I. S. 510.

Bicarbonat zu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 l. Diese  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung ist durchaus haltbar, 1 cem derselben entspricht 0,003545 g bleichendem Chlor, oder 0,012685 g Jod.



Man wägt wiederum 7,1 (oder genauer 7,091 g) des gut gemischten Chlorkalkmusters ab, zerreibt im Porzellanmörser mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei, verdünnt weiter, spült in einen Literkolben und füllt bis zur Marke auf. 50 cem des Kolbeninhaltes werden unter Umschütteln herauspipettiert (= 0,3545 g Chlorkalk) und unter fortwährendem Umschwenken mit obiger Arsenitlösung titriert, bis man nicht mehr weit von der zu erwartenden Grädigkeit entfernt ist. Dann bringt man ein Tröpfchen des Gemisches auf ein Stück Filtrierpapier, das mit einer etwas jodkaliumhaltigen Stärkelösung angefeuchtet ist. Je nach Tiefe der blauen Farbe (bei großem Chlorüberschuß wird der Fleck braun) setzt man wieder mehr oder weniger Arsenitlösung zu und wiederholt das Tüpfeln, bis das Reagenspapier nur noch kaum merklich oder gar nicht gebläut wird.

1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Arsenitlösung = 0,003545 g = 1% bleichendes Chlor.

Man kann auch einen Überschuß an Arsenitlösung zugeben und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zurüctitrieren, was aber ohne Vorteil ist und nur bei Übertitrationen Zweck hat. Bei der Rücktitration wird, wie gewöhnlich, Stärkelösung zugegeben und auf Blaufärbung titriert.

**Behandlung des Ungelösten.** Nach Lunge wird heute allgemein der ungelöste und unlösliche Bestandteil mittitriert. Von anderer Seite ist eingewendet worden, daß sich doch auch im Bleichereibetriebe der unlösliche Teil der Ausnützung entziehe und deshalb wertlos sei. Dieser Einwand mag an sich bis zu einem gewissen Grade richtig sein, doch kann die Analyse auf durchaus variierende und uneinheitliche Arbeitsbedingungen keine Rücksicht nehmen, da sie lediglich den effektiven Gehalt angibt.

**Gehaltsgrenzen des technischen Chlorkalks.** Ein guter technischer Chlorkalk enthält in der Regel ca. 39% bleichendes Chlor und dürfte selten über 40% hinausgehen. G. Lunge ist es gelungen, im kleinen einen Chlorkalk mit 43,13% bleichendem Chlor darzustellen. Auf der anderen Seite trifft man Marken mit



wesentlich geringerem Chlorgehalt, 30–39% und mitunter mit noch geringerem. — G. Lunge<sup>1)</sup> gibt für seinen sehr guten Laboratoriumschlorkalk folgende Zusammensetzungen: 38,89% CaO; 43,13% bleichendes Chlor; 0,29% Chloridechlor (= 0,44% CaCl<sub>2</sub>); 17% H<sub>2</sub>O; 0,42% CO<sub>2</sub> (= 0,95% CaCO<sub>3</sub>). H. Ditz<sup>2)</sup> fand im guten technischen Schlorkalk: 40,40% bleichendes Chlor; 4,90% „freies“ CaO; 4,45% CaCO<sub>3</sub>; 0,35% CaCl<sub>2</sub>; 17,56% H<sub>2</sub>O.

### Vergleichung der Gradbezeichnungen von Chlorkalk.

Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor
63	20,02	77	24,47	91	28,92	105	33,36	119	37,81
64	20,34	78	24,79	92	29,23	106	33,68	120	38,13
65	20,65	79	25,10	93	29,55	107	34,00	121	38,45
66	20,97	80	25,42	94	29,87	108	34,32	122	38,77
67	21,29	81	25,74	95	30,19	109	34,64	123	39,08
68	21,61	82	26,06	96	30,51	110	34,95	124	39,40
69	21,91	83	26,37	97	30,82	111	35,27	125	39,72
70	22,24	84	26,69	98	31,14	112	35,59	126	40,04
71	22,56	85	27,01	99	31,46	113	35,91	127	40,36
72	22,88	86	27,33	100	31,78	114	36,22	128	40,67
73	23,20	87	27,65	101	32,09	115	36,54		
74	23,51	88	27,96	102	32,41	116	36,86		
75	23,83	89	28,28	103	32,73	117	37,18		
76	24,15	90	28,60	104	33,05	118	37,50		

(Da 1 l Chlorgas bei 0° und 760 mm Druck = 3,17763 g wiegt, so ergeben sich die Prozente Chlor durch Multiplikation der franz. Grade, die französischen Grade durch Division der Prozente durch 3,17763.)

Anwendung. Der Chlorkalk ist für vegetabilische Fasern ein Bleichmittel par excellence; ferner wird er angewandt zum Chloren der Wolle behufs Aufdruck von Anilin- und Alizarinfarben, sowie zur Erzielung von Seidengriff und Seidenglanz („Seidenwolle“). — Zum Bleichen verwendet man meist eine Chlorkalklösung von 1° Bé, welche stets kalt bereitet wird und kalt zur Verwendung gelangt. Man verfährt etwa in folgender Weise: 1 kg Chlorkalk wird mit 2½ l Wasser gut zerrieben und zu dem gleichmäßigen Brei weitere 3 l Wasser zugesetzt. Nun rührt man gut um und läßt absitzen. Die klare Lösung wird abgossen und mit Wasser auf 1° Bé gestellt.

<sup>1)</sup> Handbuch der Sodaindustrie, III., 373 (1896).

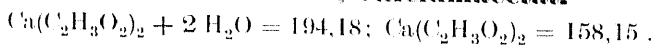
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 3, 25, 49, 105; 1905, 1690.

Zur Bewältigung größerer Mengen bedient man sich spezieller Apparate, des Chlorkalkauflösers und des Chlorrührers. — Durch Umsetzung mit Natrium- oder Kaliumcarbonat werden die unterchlorigsauren Alkalien (s. d.) gewonnen. — Zur Einleitung der bleichenden Wirkung wird bisweilen eine Spur Salz- oder Essigsäure zugegeben; indessen genügt die Kohlensäure der Luft vollkommen. — Animalische Fasern werden durch Chlorkalkbäder gelb, mürbe und in der Struktur verändert. Baumwolle wird nur in konzentrierten Bädern unter Bildung von Oxy-cellulose angegriffen, wodurch die Faser gewissermaßen animalisiert wird. Beim Erhitzen der Chlorkalklösungen entstehen unter Bildung von Chlorid und Chlorat Zersetzungen, und die Wirksamkeit der Lösungen geht verloren.

Spezifische Gewichte von Chlorkalklösungen.  
(Lunge und Bachofen.)

Spez. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor g pro l	Spez. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor g pro l	Spez. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor g pro l
1,1155	71,79	1,0800	49,96	1,0350	20,44
1,1150	71,50	1,0750	45,70	1,0300	17,36
1,1105	68,40	1,0700	42,31	1,0250	14,47
1,1100	68,00	1,0650	39,10	1,0200	11,41
1,1060	65,33	1,0600	35,81	1,0150	8,48
1,1050	64,50	1,0550	32,68	1,0100	5,58
1,1000	61,50	1,0500	29,60	1,0050	2,71
1,0950	58,40	1,0450	26,62	1,0025	1,40
1,0900	55,18	1,0400	23,75	1,0000	Spur
1,0850	52,27				

**Essigsaurer Kalk, Calciumacetat.**



Der rohe essigsaurer oder holzessigsaurer Kalk, auch „Graukalk“ genannt, kommt als grauweiße Masse in den Handel und ist mehr oder weniger mit Calciumcarbonat, empyreumatischen und zersetzten organischen Substanzen verunreinigt. Er ist das Hauptausgangsprodukt für die Essigsäurefabrikation und dürfte in der Textilindustrie in dieser Form überhaupt nicht Anwendung finden. Der reine essigsaurer Kalk (eisenfrei) wird, meist vom Verbraucher selbst, durch Lösen von Kreide oder Ätzkalk in

Essigsäure bereitet und als Lösung direkt verwendet. Hierbei sind die Verunreinigungen der Ausgangsprodukte im Endprodukte wiederzufinden, soweit sie in Essigsäure löslich sind.

**Gehaltsbestimmung.** Wertbedingend ist der Gehalt an Essigsäure, welcher am besten nach der Destillationsmethode (s. S. 102) bestimmt wird. Die Berechnung erfolgt entweder auf Essigsäure oder wasserfreies Kalksalz:

1 ccm n. Alkali = 0,06 g Essigsäure = 0,079075 g Calciumacetat.

**Anwendung.** Als Ausgangsmaterial für die Fabrikation der Essigsäure und essigsauren Salze wie Rotsalz (essigsaures Natron), essigsaure Tonerde u. ä. — Das reine Präparat wird beim Druck von Alizarinfarben auf Wolle, Baumwolle und Seide, sowie beim Färben von Alizarinrot mit Tonerdebeize auf Wolle und mit Chrombeize auf Baumwolle angewendet. Hierbei ist das Fehlen von Eisen sehr wesentlich. Außerdem kommt er beim Färben mit Coerulein, Gallein, Galloflavin, Holzfarben u. a. in Frage und da, wo der geringe Härtegrad des Wassers einen Zusatz an Kalksalzen erheischt.

**Ameisensäurer Kalk** wird von der Nitritfabrik A.-G. in Cöpenick<sup>1)</sup> hergestellt und kommt fest und als Lösung in den Handel. Über seine Verwendungsweise und seine Bedeutung ist noch nicht viel bekannt. Er kann als Ersatz für essigsauren Kalk und für die Herstellung von ameisensäurer Tonerde Verwendung finden.

**Milchsaurer Kalk** ist zur Erzielung und Beschleunigung der Gärung in der Indigoküpe empfohlen worden.

**Rhodanecalcium**,  $\text{Ca}(\text{SCN})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , ist ein farbloses, krystallisierbares, wasserlösliches Salz und wird zur Darstellung von Rhodantonerde verwendet.

**Calciumsulfoglycerat** ist als Ersatz für essigsauren Kalk bei Dampfalizarinrot empfohlen worden.

**Bleisaurer Kalk**, **Calciumplumbat**,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , ist als Oxydationsmittel beim Bleichprozeß mit Ferricyanosalzen nach Kaßner vorgeschlagen worden<sup>2)</sup>.

**Chlorcalcium**, als Ersatz für Chlormagnesium, dürfte für Appreturzwecke wohl nur vereinzelt angewandt werden.

<sup>1)</sup> D. R. P. 86 419.

<sup>2)</sup> Nach Ganswindt, Einführung in die moderne Färberei, S. 120.

## Bariumverbindungen.

### *Bestimmung des Baryts.*

Gravimetrisch als Bariumsulfat. Man erhitzt die schwach saure Lösung zum Sieden und fällt mit überschüssiger, siedend heißer, verdünnter Schwefelsäure, läßt im Wasserbade stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, gießt die Lösung durch ein Filter und wäscht durch Dekantation viermal mit 50 cem Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat; dann bringt man den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit reinem heißen Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, trocknet den Niederschlag ein wenig, verbrennt naß im Platintiegel, glüht mäßig (nicht vor dem Gebläse) und wägt als  $\text{BaSO}_4$  (in 344 000 T. Wasser löslich).

$$1 \text{ g } \text{BaSO}_4 = 0,5886 \text{ g Ba} = 0,6571 \text{ g BaO}.$$

### *Chlorbarium, Bariumchlorid.*

$$\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 244,33; \text{L. k. W.} = 38,4; 100; \text{L. h. W.} = 78,1; 100.$$

Das Salz ist wie alle löslichen Bariumsalze stark giftig und wird schon deswegen beschränkt angewandt: Zum Weißfärben mancher Tuchsorten durch Niederschlagung des Bariumsulfats (mit Hilfe einer folgenden Schwefelsäurepassage); zum Ausfällen der Schwefelsäure in Wasser empfohlen. Andere Bariumverbindungen sind für diesen Zweck geeigneter. — Ferner wird es zur Herstellung von Opaleffekten mit Natriumwolframat und zur Erzeugung von Bariumchromat benutzt.

### *Schwefelsaures Barium, Bariumsulfat, Schwerspat,*

#### *Mineralweiß, Blanc fixe.*

$$\text{BaSO}_4 = 233,46; \text{ in Wasser fast unlöslich.}$$

Der schwefelsaure Baryt ist wegen seiner blendenden Weiße, seiner Wasserunlöslichkeit, seiner Unveränderlichkeit gegenüber den Atmosphärrillen und seines hohen spezifischen Gewichtes geschätzt. Es wird mitunter bei der Appretur der Weißwaren, sowie als Füllmittel angewendet.

*Rhodanbarium,*  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 289,57$ , bildet farblose, wasserlösliche Krystalle, welche lediglich zur Darstellung von Rhodantonerde und Rhodanchrom Verwendung finden.

**Chlorsaurer Baryt**,  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = 322,31$ , bildet farblose, in 4 T. Wasser lösliche Krystalle. Er kann als Ersatz für chlorsaures Kali bei Anilinschwarz u. ä. Verwendung finden.

**Unterechldorigsaurer Baryt, Bariumhypochlorit**,  $\text{BaOCl}_2 = 224,3$ , ist an Stelle von Chlorkalk zum Bleichen empfohlen worden,

**Chromsaurer Baryt, Bariumchromat, gelbes Ultramarin, Barytgelb**,  $\text{BaCrO}_4 = 253,5$ , wird als schöner gelber Niederschlag durch Füllen von Alkalibichromatlösungen durch neutrale Barytsalzlösungen auf der Faser erzeugt oder als fertiges Pigment bisweilen im Zeugdruck angewandt.

**Bariumsuperoxyd**,  $\text{BaO}_2 = 169,4$ , wasserunlöslich. Diese Verbindung ist das Hauptausgangsmaterial für die Fabrikation des Wasserstoffsuperoxydes. Sie ist meist sehr stark durch Bariumoxyd verunreinigt. Der Gehalt an  $\text{BaO}_2$  wird titrimetrisch wie bei Natriumsuperoxyd bestimmt. 1 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung = 0,01694 g  $\text{BaO}_2$ . Beste Marken enthalten 90–91%, mittlere Marken 80–85%  $\text{BaO}_2$ .

**Anwendung.** Nur vereinzelt als Bleichmittel und Ersatz für Natrium- und Wasserstoffsuperoxyd verwendet. Die Ware wird in (mit Bariumsuperoxyd) aufgeschlämmtem Bade behandelt und dann ein verdünntes Salzsäurebad folgen gelassen, wobei das in statu nascendi zur Wirkung gelangende Wasserstoffsuperoxyd energischer wirken soll als vorgebildetes. Es soll für Tussah, Schappe und manche Wollen besonders geeignet sein, doch wird es in der Praxis selten angetroffen.

## Aluminium- oder Tonerdeverbindungen.

### *Bestimmung der Tonerde.*

Da das Aluminiumhydroxyd in einer löslichen Form (Hydrosol) und einer unlöslichen Form (Hydrogel) existiert, so sind bestimmte Bedingungen für eine quantitative Fällung nötig. Die Aluminiumlösung (die keine Phosphorsäure und, außer Tonerde, keine durch Ammoniak fällbaren Substanzen enthalten darf), versetzt man mit viel Salmiak oder Ammoniaknitrat, erhitzt zum

Sieden, fügt Ammoniak in geringem Überschuß zu, läßt absetzen, dekantiert dreimal mit heißem Wasser, dem man einen Tropfen Ammoniak und etwas Ammonnitrat zugesetzt hat, filtriert, wäscht mit derselben heißen Waschflüssigkeit, bis das Filtrat chlorfrei ist, saugt mit der Pumpe den Niederschlag möglichst trocken und verbrennt naß im Platintiegel. Zuletzt erhitzt man 10 Minuten vor dem Gebläse und überzeugt sich von der Gewichtskonstanz ( $=\text{Al}_2\text{O}_3$ ). — Tonderdesulfat, Alaun usw. läßt leicht basisches Aluminiumsulfat mitfallen, das Auswaschen ist beschwerlich und durch Glühen werden die letzten Spuren Schwefelsäure nur sehr schwer entfernt. In solchen Fällen ist die Methode von Stock<sup>1)</sup> von großem Nutzen. Die saure Lösung wird bis zur schwach sauren Reaktion mit Natronlauge abgestumpft (etwaige Fällung durch einen Tropfen Säure wieder entfernt), ein Überschuß einer Mischung aus gleichen Teilen etwa 25 proz. Jodkaliumlösung und gesättigter Kaliumjodatlösung (ca. 7%  $\text{KJO}_3$ ) zugesetzt, nach 5 Minuten die Lösung durch Natriumthiosulfat entfärbt (ev. nochmals Kaliumjodid-Kaliumjodat-Lösung und Thiosulfat zugegeben) und eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt. Der rein weiße Niederschlag setzt sich gut ab, wird durch ein weitporiges Filter filtriert, mit siedendem Wasser gewaschen, naß verbrannt, geglüht und als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gewogen. Die Anwesenheit von Calcium, Magnesium und Borsäure wirkt nicht störend, wohl aber Phosphorsäure und organische Substanzen.

### **Tonerdehydrat, Tonerde en pâte, Tonerdegelee.**

$\text{Al}(\text{OH})_3 = 78,12$ ; wasserunlöslich.

Die Tonerdepaste kommt in verschiedenen Konzentrationen in den Handel, ist vielfach durch überschüssige Soda und schwefelsaures Natron verunreinigt und repräsentiert streng genommen meist ein sehr basisches Sulfat. Sie muß feucht aufbewahrt werden, da sie beim Austrocknen ihre Säurelöslichkeit einbüßt und dadurch unbrauchbar wird. Von einem guten Hydrat wird deshalb Klarlöslichkeit in verdünnter Essigsäure verlangt. In vielen Fällen stellt sich der Verbraucher die Paste durch Füllen von Tonsalzen mit Soda selbst her. 48 T. calcinierte Soda werden in 200 T. warmem Wasser gelöst und in diese Sodalaug (nicht umgekehrt)

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 1900, 548; Treadwell, II., S. 70.

wird die Auflösung von 100 T. krystallisierter schwefelsaurer Tonerde (bzw. 142 T. Alaun) in 300 T. Wasser langsam eingegossen. Das gefällte Hydrat wird durch Waschen gereinigt und auf 93 T. abgepreßt. Diese Paste enthält dann 25% Tonerdehydrat oder 16,4% wasserfreie Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Da sowohl Soda, als auch Ätznatron und Ätzkali die Tonerde nicht schwefelsäurefrei fällen, sondern etwas gebundene Schwefelsäure mitreißen, hat man es eigentlich mit einem sehr basischen, unlöslichen Tonerdesulfat zu tun. Nach E. Schlumberger kommt einem Tonerdegelee, das z. B. mit 5 Molekülen KOH auf 1 Molekül Tonerdesulfat<sup>1)</sup> hergestellt worden ist, die Formel zu:  $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , was der Basizitätszahl<sup>2)</sup> 0,90 entsprechen würde. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Tonerdesulfat in der Kälte mit Soda abstumpft, solange sich der anfänglich gebildete Niederschlag beim Umrühren wieder löst und die Lösung zum Sieden erhitzt; ebenso, wenn man eine Lösung von Natriumaluminat in eine Lösung von Tonerdesulfat gießt und genau neutralisiert, oder wenn man den gewöhnlichen Rotmordant zum Sieden erhitzt (D. Koechlin, W. Crum):



Gehaltsbestimmung. In reiner Paste wird der Gehalt durch Glühen ermittelt, in stark mit Salzen oder sonst verunreinigter Ware durch Lösen in Salzsäure und Fällern nach S. 206.

Anwendung. Das Tonerdehydrat bildet ein bequemes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Tonerdesalzen, obwohl ihm das Alkalialuminiumcarbonat für die Darstellung von essigsäuren Tonerdebeizen noch überlegen ist. Es dient ferner zum Abstumpfen saurer Tonbeizen und findet vereinzelt im Kattundruck Verwendung.

### Kohlensaures Alkalialuminat.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  mit 41,7% Tonerdehydrat, oder 27,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 24% Wasser.

Weißes kreideartige Stückchen, die sich leicht pulvern lassen. Der Wassergehalt wird durch Erhitzen auf 100°, der Tonerde-

<sup>1)</sup> Mit 5 Molekülen KOH ist die Fällung nach Schlumberger vollständig. Das 6. Molekül, das theoretisch nötig wäre, wirkt schon lösend auf die Tonerde ein, ohne eine Entsäuerung hervorzurufen.

<sup>2)</sup> Die Definition der „Basizitätszahl“ s. u. Schwefelsaure Tonerde.

gehalt nach dem Lösen in gewöhnlicher Weise bestimmt. Letzterer ist nicht immer ganz konstant, beträgt aber meist 40—41%. Das Produkt soll in Säuren klar löslich und eisenfrei sein.

Anwendung. Das Präparat ist für die Herstellung von Tonerdebeizen äußerst bequem, besonders für die Herstellung von Acetaten und Sulfacetaten von stets gleicher Zusammensetzung, da es zuverlässiger ist als die Tonerdepaste. Auf der anderen Seite verbraucht es wegen seines Alkaligehaltes zum Neutralisieren mehr Säure als reine Tonerde.

### **Schwefelsaure Tonerde, Aluminiumsulfat, Tonerdesulfat.**

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O} = 666,67$ ; L. k. W. = 85 : 100; L. h. W. = 1130 : 100; enthält: 15,33%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. 23,44%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und 48,64% Wasser.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 12 \text{H}_2\text{O} = 558,57$ ; enthält: 18,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 28%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 37%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Formlose, weiße Massen, Brocken und Körner, seltener in ausgesprochener krystallinischer Form<sup>1)</sup>. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer und greift Metalle wie Eisen, Zink u. a. unter Bildung basischer Tonsalze an.

Die Prüfung des Salzes kann sich erstrecken auf: Unlösliches (meist geringe Spuren Kieselsäure, Tonerde, Kalk), Tonerdegehalt (s. o.), Eisen, freie und gebundene Schwefelsäure. Weniger in Betracht kommen geringe Verunreinigungen durch Zink, Blei, Alkalisalze, Halogen. Kupfer und Chrom fanden Kéler und Lunge in den von ihnen untersuchten Handelssorten nie an; dagegen fast immer Spuren Arsen und selten Vanadin, Wolfram, Titan.

Gesamtschwefelsäure und Tonerde werden nach bereits besprochenen Methoden bestimmt. Bei Abwesenheit anderer Basen und Säuren läßt sich hieraus die Basizität des Salzes berechnen, also feststellen, ob freie Säure vorhanden oder ein basisches Salz vorliegt. Die „acide“ Schwefelsäure kann wie bei Ferrisulfat annähernd bestimmt werden (s. d.).

Freie Schwefelsäure kommt in der Handelsware nicht selten vor; so fanden Kéler und Lunge in 13 Handelssorten

<sup>1)</sup> Wo im nachfolgenden nichts Besonderes erwähnt, wird überall das Salz mit 18 Molekülen Krystallwasser verstanden.



zwischen 0,53 und 1,05% freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Diese Autoren erklären die Methode von Beilstein und Grosset<sup>1)</sup> als die einzig brauchbare. Danach wird 1–2 g des Salzes in 5 cem Wasser gelöst, zu der Lösung 5 cem einer kalt gesättigten Ammonsulfatlösung zugesetzt,  $\frac{1}{4}$  Stunde unter häufigem Umrühren stehen gelassen und dann mit 50 cem 95 proz. Alkohol gefällt, wobei sämtliches Tonerdesulfat als Ammoniakalaun ausgefällt wird, während die freie Schwefelsäure in Lösung bleibt. Man filtriert, ev. einen aliquoten Teil, wäscht mit 50 cem 95 proz. Alkohol nach, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali (Phenolphthalein).

Qualitativ läßt sich freie Schwefelsäure unsicher nachweisen, da alle Indicatoren wie Kongorot, Tropäolin 00 nicht zuverlässig genug sind. Merz hat versucht diesen Nachweis zu führen, indem er 1 g der Probe in 100 cem Wasser löste und 5–10 Tropfen Blauholztinktur (1 T. Blauholzextrakt, 3 T. Wasser, 1 T. Alkohol) zusetzte. Wenn das Produkt säurefrei ist, tritt violettrote, ist es säurehaltig rotgelbe Färbung ein.

Freie Schwefelsäure kann nur da schädlich wirken, wo die Lösungen direkt und nicht als abgestumpfte, basische Lösungen zur Anwendung gelangen.

Eisen. Bei der fast stets vorkommenden, aber sehr geringen Menge Eisen ist man meist auf die colorimetrische Bestimmung angewiesen. Da Eisenoxysalze durchweg schädlicher sind als Oxydulsalze, kann die colorimetrische Bestimmung der oxydierten und der nicht oxydierten Lösung nebeneinander stattfinden. G. Lunge<sup>2)</sup> gab der Bestimmung folgende Form. 1–2 g Tonerdesulfat werden in wenig Wasser aufgelöst, genau 1 cem eisenfreier Salpetersäure zugesetzt, einige Minuten erwärmt, abgekühlt und auf 50 cem verdünnt. Diese Lösung kommt dann in den einen Colorimeterzylinder, während der andere mit der titrierten Eisenaunlösung oder sonst einer Eisenoxysalzlösung von bekanntem Gehalt beschickt wird (s. a. S. 44).

Kéler und Lunge fanden auf diese Weise in 13 Handelssorten Tonerdesulfat im Minimum 0,0005% Gesamteisen (davon 0,00027% als Oxyd und 0,00023% als Oxydul) und im Maximum 0,00524% Gesamteisen (davon 0,00406% als Oxyd und 0,00118% als Oxydul).

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, 73.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 670; 1896, 3.

Sie stellten durch praktische Versuche im Großen fest, daß die Schönheit und Reinheit der beim Türkischrotfärben erhaltenen Nuancen mit dem Steigen des Eisengehaltes deutlich abnimmt. Hierbei setzten sie als äußerste erlaubte Grenze für die Türkischrotfärbezwecke einen Gehalt von 0,001% Gesamteisen fest, wobei Oxydulsalze weniger schaden als Oxydsalze. Ein Zinkgehalt, der übrigens selten vorkommt, übt auf die Färbung einen schädlichen Einfluß aus. Für den Zeugdruck kann unbedenklich ein Eisengehalt von 0,005% zugelassen werden. Selbst bei Zusätzen von 1% Eisen konnten genannte Autoren beim Rot- und Rosadruck keine Unterschiede wahrnehmen, weil zu wenig Beize fixiert wird.

**Zink.** Da das Zink in der Türkischrotfärberei einen entschieden schädlichen Einfluß übt, so muß es, wenn vorhanden, auch quantitativ bestimmt werden. Dieses geschieht am einfachsten dadurch, daß man die Lösung des Tonerdesulfates mit genügend essigsauerm Baryt versetzt, somit alle Schwefelsäure füllt und im Filtrat das Zink als Schwefelzink bestimmt. Kéler und Lange fanden nur in einem französischen Fabrikat 0,00156% Zink.

Von anderen Verunreinigungen fanden genannte Autoren in den 13 Handelssorten 0,17–0,205% Natron und 0,13–0,43% unlöslichen Rückstand. Dagegen haben sie kein Kali feststellen können.

**Anwendung.** Das Aluminiumsulfat dient in erster Linie zur Herstellung von Acetat und Sulfacetat, als Beize für Türkischrot; als egalisierender oder auch als fixierender Zusatz bei manchen in der Baumwollfärberei benützten Anilinfarben. Es kommt ebenfalls als basisches Sulfat zur Verwendung und hat den früher fast ausschließlich benutzten Alaun beinahe verdrängt, da der Kaliumsulfatgehalt des Alauns lediglich als nutzloser, oft auch als störender Ballast erkannt worden ist. Die auf Baumwolle als Beize fixierte Tonerde wird vielfach mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Natronphosphat, -arsenat, -silicat, Seife, Türkischrotöl u. a. nachfixiert. Auch die Wollfärberei verwendet Tonerdesulfat als Beize, z. B. zum Ansieden in Verbindung mit Weinstein. Hierbei müssen konzentrierte Bäder vermieden werden, da in solchen Fällen die Ablagerung von Tonerde auf der Faser sehr erschwert wird; man rechnet als Maximum eine einprozentige wässrige Lösung von

Tonerdesulfat. Auf 4 T. des letzteren kommt  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  T. Weinstein. Schließlich wird das normale Salz in größerem Maßstabe bei der Zinn-Phosphat-Silicat-Erschwerung der Seide verwendet und dient als Ausgangsmaterial für die Tonerde en pâte.

**Basische Salze.** Das normale schwefelsaure Aluminium kann durch Lösen von Tonerde en pâte in demselben oder durch Zusatz von Alkali in basische Salze übergeführt werden, welche für Beizzwecke meist geeigneter sind, da sie größere Mengen Metalloxyde an die Faser abzugeben befähigt sind. Die Vorgänge spielen sich dabei wie folgt ab:

1.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ .
2.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$ .

Man erhält also beim Zusatz von 1 Molekül Soda auf 1 Molekül schwefelsaure Tonerde das einfach-basische Salz. Es entspricht dieses einem Zusatz von rund 16% calcinierter Soda. Beim Zusatz von 2 Molekülen (2.), oder rund 32% Soda wird das zweifach-basische Tonsulfat erhalten, das aber wegen seiner zu großen Basizität keine klare Lösung mehr ergibt. Durch Zusatz von 3 Molekülen Soda wird die Tonerde vollständig ausgefällt und die Tonerde en pâte erhalten:

3.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$ .

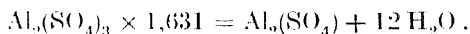
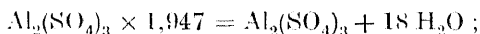
Zwischen diesen einzelnen Stadien und dem normalen Salz sind unendlich viele Zwischenstufen möglich, die sich teilweise nur durch die kompliziertesten Formeln ausdrücken ließen. Zur Vermeidung von Irrtümern und zur Erleichterung des Basizitätsausdrucks führte Heermann<sup>1)</sup> den Begriff der „Basizitätszahl“ ein. Er bezeichnet unter der „Basizitätszahl“ den Quotienten aus Säuregehalt und Basengehalt, oder, was dasselbe ist, den relativen Säuregehalt, bezogen auf die Einheit des Metallgehaltes (Basengehaltes), die Base als freies Metall, die Säure als freie Säure (Hydrat) gerechnet. Diese Zahl gestattet es, die Basizität einer Beize oder eines Salzes in einwandfrei präziser, für alle Zwecke anwendbarer und durchaus übersichtlicher Form zur Darstellung zu bringen. Bei mehrsäurigen Beizen, z. B. Sulfacetaten o. ä., müßte die Basizitätszahl mit zwei Zahlen, bei dreisäurigen Beizen mit drei

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1904, 76 ff.

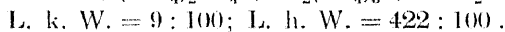
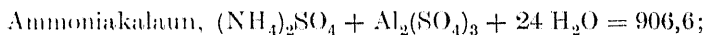
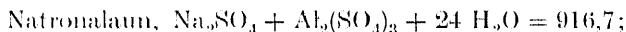
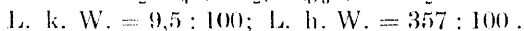
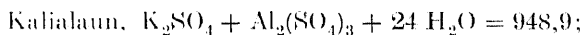
Zahlen ausgedrückt werden, z. B. Tonerdesulfacetat der Formel:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_2 =$  Basizitätszahl:  $1,81 \cdot 1,11$  usw. Nach obig Gesagtem würde das normale schwefelsaure Aluminium,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$ , die Basizitätszahl haben:  $2 \times 27,1 : 3 \times 98,06 = 1 : x$ ;  $x = 5,43$ . Dem einfach-basischen Salz,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ , würde die Basizitätszahl ( $2 \times 27,1 : 2 \times 98,06 = 1 : x$ ;  $x =$ ) 3,62; dem zweifach-basischen Salz,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ , — die Basizitätszahl ( $2 \times 27,1 : 98,06 = 1 : x$ ;  $x =$ ) 1,81 usw. zukommen. Die neutrale essigsaure Tonerde,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , hätte die Zahl ( $27,1 : 3 \times 60 = 1 : x$ ;  $x =$ ) 6,64; das Salz  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})$  die Zahl ( $2 \times 60 : 27,1 =$ ) 4,43; das Salz  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{OH})_2$  die Zahl ( $60 : 27,1 =$ ) 2,21 usw. Das Sulfacetat,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{OH})_2$ , hätte die Basizitätszahl ( $98,06 : 2 \times 27,1 = 1,81$ ,  $60 : 2 \times 27,1 = 1,11$ ):  $1,81 \cdot 1,11$  usw.

Volumengewicht und Gehalt der Lösungen von Tonerdesulfat (15° C.).

Sp. G.	$\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sp. G.	$\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sp. G.	$\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sp. G.	$\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
1,0170	1	1,0768	7	1,1369	13	1,1971	19
1,0270	2	1,0870	8	1,1467	14	1,2074	20
1,0370	3	1,0968	9	1,1574	15	1,2168	21
1,0470	4	1,1071	10	1,1668	16	1,2274	22
1,0569	5	1,1171	11	1,1770	17	1,2375	23
1,0670	6	1,1270	12	1,1876	18	1,2473	24
						1,2573	25



**Alaune.**



Von technischer Bedeutung für die Färberei ist nur der Kalialaun, der auch stets unter „Alaun“ verstanden wird.

100 T. Wasser lösen bei:

10° 20° 30° 40° 70° 100° C

9,5 15,1 22,0 30,9 90,7 357,5 T. Kalialaun.

9,1 13,6 19,3 27,3 72,0 421,9 T. Ammoniakalaun.

Man unterscheidet gewöhnlichen Alaun, römischen, kubischen, ungarischen Alaun. Nur der erstere, der aus Tonerdesulfat und Kaliumsulfat hergestellt wird, hat größere Bedeutung für die Färberei.

Der chemisch hergestellte Alaun ist meist von sehr großer Reinheit; insbesondere kann er gänzlich eisenfrei erhalten werden. Auch ist der Gehalt an freier Schwefelsäure verschwindend gering oder überhaupt nicht vorhanden.

Die Prüfung des Alauns erfolgt wie bei schwefelsaurer Tonerde. Der Wassergehalt kann durch Trocknen bei 110–120° C festgestellt werden; solch ein wasserfreier Alaun heißt auch „gebrannter“ Alaun. Bei 61° C verliert der Alaun 18 Moleküle Krystallwasser.

Durch Abstumpfen mit Soda wird der basische, abgestumpfte oder „neutrale“ Alaun erhalten:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ , welcher Zusammensetzung auch die erwähnten römischen, kubischen und ungarischen Alaune entsprechen, die meist durch Eisenverunreinigungen gelblich-rötlich gefärbt sind.

Anwendung. Für dieselben Zwecke benutzbar wie schwefelsaure Tonerde, z. B. zur Herstellung von Tonerdegelee. Für direkte Beizzwecke ist das anwesende Kaliumsulfat bisweilen hinderlich. Es stellt sich teurer als schwefelsaure Tonerde und wird deshalb mit Recht immer mehr durch diese ersetzt. 10 T. Kalialaun entsprechen etwa 7. T. Tonerdesulfat und 9,6 T. Natronalaun. Der Ammoniakalaun ist wesentlich teurer als der Kalialaun, der Natronalaun krystallisiert schlecht und wird aus diesem Grunde ungern verwendet. Der Alaun findet noch Anwendung beim Färben mit basischen Farbstoffen, um das Aufziehen zu verlangsamen; in der Cochenillefärberei (10–12% Alaun, 2–3% Weinstein), bei Eosin auf Wolle, bei Wasserblau, Viktoriablauf, Ponceau usw. teilweise in Verbindung mit Essigsäure, teilweise mit Zinn-  
salz, sehr geringen Mengen Chlorzinn u. ä.

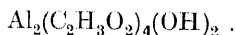
**Essigsäure Tonerde, Tonerdeacetat, Rotbeize:  
Rotmordant. Essigschwefelsäure Tonerde, Tonerde-  
sulfacetate.**

Die Verbindungen kommen in verschiedenster Zusammensetzung als Lösungen in den Handel oder werden als solche vom Verbraucher selbst hergestellt. Ihr Wert ist deshalb ein sehr variierender und für jede Verwendungsart individuell zu beurteilen. Die Untersuchung derselben erstreckt sich nach bereits besprochenen Methoden auf Tonerdegehalt, Essigsäure-, Schwefelsäuregehalt, Alkalisalze, Basizität, Verunreinigungen wie Blei, Kalk u. ä. Außerdem ist bei ihrer Beurteilung die Wirksamkeit, Zersetzbarkeit, Haltbarkeit von großem Interesse. Die Wirksamkeit wird am besten durch einen technischen Versuch festgestellt.

Die Darstellung dieser Salze kann nach folgenden Prinzipien erfolgen: Auflösen von Tonerdehydrat in Essigsäure (normales Acetat), Umsetzen des Tonerdesulfats mit Bleiacetat (normales Acetat und Sulfacetate), Lösen von Tonerdehydrat in normalem Tonerdeacetat (basisches Acetat), Abstumpfen von normalem Tonerdeacetat mit Soda (basisches Acetat), Umsetzen des basischen Tonerdesulfats mit Bleizucker (basisches Acetat, basisches Sulfacetat), Lösen von stark basischem Aluminiumsulfacetat in Essigsäure (basisches Sulfacetat) usw. An die Stelle von Tonerdehydrat kann das Alkalialuminiumcarbonat, an die Stelle von Bleizucker bei weniger reinen Lösungen der essigsäure Kalk treten. Eine der wichtigsten Verbindungen ist das normale Sulfacetat von der Formel  $\text{Al}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_{10}\text{SO}_4$ <sup>1)</sup>, welche durch Lösen des basischen Sulfats,  $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$  in Essigsäure erhalten wird (s. Tonerdehydrat). — Bei der Umsetzung des Tonerdesulfats mit Bleizucker können verschiedene Verbindungen erhalten werden, je nachdem wieviel Schwefelsäure durch Essigsäure substituiert wird. Die Eliminierung der gesamten Schwefelsäure ist jedoch nicht erreichbar. So resultiert beispielsweise durch Wechselwirkung von 68 g Bleizucker und 120 g Tonerdesulfat die Verbindung:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , von 136 g Bleizucker und 120 g Tonerdesulfat die Verbindung:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$  usf. — Eine gute Vorschrift zur Bereitung der essigschwefelsauren Tonerde aus Bleizucker ist folgende: 7,2 kg Bleizucker werden in 7,2 l

<sup>1)</sup> Gewöhnliches Rotmordant.

kochendem Wasser gelöst und 9,6 kg Tonerdesulfat, in 7,2 l kochendem Wasser gelöst, hinzugegeben. Nach dem Absetzen wird die klare Lösung abgossen, ev. filtriert und auf beliebige Grade gebracht. — Eine andere Vorschrift: 853 T. Tonerdegelee (mit 11%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) werden in 147 T. Essigsäure von  $7\frac{1}{2}^\circ$  Bé gelöst. Es resultiert eine Lösung von  $15^\circ$  Bé (Stein). — Ferner: 1 T. Tonerdesulfat, in 2 T. Wasser gelöst, wird mit 1 T. essigsaurem Kalk, in 2 T. Wasser gelöst, vermischt, absetzen gelassen und abgossen. Diese Lösung ist etwas kalkhaltig, was für viele Zwecke nicht schädlich, für manche nützlich ist. — Ferner: 6 T. Tonerdesulfat, 7 T. essigsaurer Baryt, 18 T. Wasser. Diese normalen Salze können durch Zusatz von Tonerdegelee oder Alkali basifiziert werden. So verfährt z. B. W. Crum: 30 T. Tonerdesulfat, in 80 T. Wasser gelöst, werden mit 36 T. Essigsäure (sp. G. 1,041) versetzt und langsam 13 T. Kreide, in 20 T. Wasser angerührt, eingetragen. Nach 24stündiger Einwirkung wird abgossen oder filtriert. Die Lösung enthält die Tonerde in der Verbindung:



Reine essigsaure Tonerde findet sich nicht oder kaum im Handel und wird in der Färberei nicht verwendet. Die Sulfacetate, besonders dasjenige, wo 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 1  $\text{SO}_3$  kommen, sind sowohl bezüglich ihrer Haltbarkeit, als auch Wirksamkeit vorzuziehen. Durch E. Schlumberger, D. Koechlin, W. Crum, Liechti, Suida u. a. Forscher sind die Verhältnisse klargelegt worden; trotzdem findet sich die reine essigsaure Tonerde noch in vielen Lehrbüchern als Rotbeize erhalten. Selbst durch einen Überschuß an Bleizucker wird nicht die gesamte Schwefelsäure aus dem Tonerdesulfat ausgefällt. Je basischer ein Salz ist, desto weniger haltbar ist es, desto leichter zersetzt es sich beim Erhitzen und beim Trocknen der damit behandelten Textilien, ohne dadurch nachweisbar wirksamer zu werden<sup>1)</sup>. Aus diesem Grunde werden die basischen Salze nur selten bevorzugt. Selbst ein Überschuß an freier Essigsäure in reiner essigsaurer Tonerde vermag die leichte Zersetzlichkeit der Beizen nicht hintanzuhalten.

<sup>1)</sup> Liechti und Suida konstatierten bei gutem Sulfacetat, basischem Sulfacetat und basischem Acetat etwa 90%, bei dem neutralen Sulfat und Acetat, sowie bei dem basischen Sulfat im Maximum etwa 50% Absorption durch die Faser.

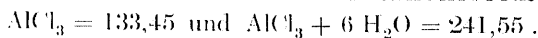
**Anwendung.** Man verwendet diese Beizen in der Baumwollfärberei an Stelle von Antimonsalz zum Binden der Gerbsäure zwecks Erzielung besonderer Farbeffekte; im Kattundruck zur Fixierung der Eosine. Die Hauptanwendung finden diese Produkte in der Türkischrotfärberei und im Alizarinrot- bzw. Alizarinrosadruck, z. B. in Verbindung mit Türkischrotöl; außerdem für andere Beizenfarbstoffe und zwar für hellere und klare Gelb-, Orange-, Rot- und Blautöne (1–8° Bé). Zum Beizen der Seide, zum Weichmachen der Schappe, zum Wasserdichtmachen. — Die holzsaure Tonerde, bei deren Herstellung rohe Holzsäure, holzsaurer Kalk oder holzsaures Blei verwendet wird, stellt eine gelbe bis braune empyreumatisch riechende Flüssigkeit dar und wurde früher als Baumwollbeize für ordinäres Rot, Braun, Oliv usw. verwendet. Man trifft sie heute nur noch selten an.

#### **Ameisensaure Tonerde. Tonerdeformiat.**

Dieses Salz kommt in Lösung auf den Markt. Die Bestimmung der Tonerde geschieht durch Ausfällung, diejenige der Ameisensäure wie bei den übrigen Formiaten (s. S. 106). Die Lösung darf keine überschüssige Säure enthalten. Als Hauptverunreinigung sind je nach der Darstellung größere oder geringere Mengen bis Spuren schwefelsaurer Salze zu erwähnen.

**Anwendung.** Wie die essigsäure Tonerde als Beize für Türkischrot, andere Beizenfarbstoffe; zum Wasserdichtmachen usw.

#### **Chloraluminium. Aluminiumchlorid.**



Im wasserfreien Zustande harte, an der Luft rauchende, zerfließliche und leicht zersetzbare gelbliche Körner; auch als Lösung im Handel. Bei seiner Beurteilung ist der Gehalt an Tonerde und Salzsäure maßgebend. Schwefelsäure, sowie Alkalisalze setzen die Wirksamkeit des Salzes herab. Unter Umständen kann ein Eisengehalt schädlich wirken.

**Anwendung.** Zum Carbonisieren der Wolle, wobei unter erhöhter Temperatur und gesteigertem Druck die vegetabilische Faser durch die freiwerdende Salzsäure zerstört, die Wollfaser aber nicht angegriffen wird. Die Zersetzung ist bei 125° eine vollständige. Es findet auch für einige Spezialartikel Verwendung, wo die Baumwolle aus Halbwollgeweben herauscarbonisiert wird.



und ein Wollskelett zurückbleibt. — Für einzelne Ätzverfahren im Zeugdruck, für die Darstellung elektrolytischer Tonbleichlaugen vorgeschlagen, wobei chlorsaure und unterchlorigsaure Tonerde gebildet wird.

#### **Tonerdebisulfit.**

Die Bestimmung der schwefligen Säure erfolgt wie bei den Natriumsalzen. Das Produkt ist zum Klotzen von Baumwollgeweben beim Färben von Türkischrot vorgeschlagen worden und kann durch Einleiten von schwefliger Säure in Tonerdehydrat bis zur erfolgten Lösung hergestellt werden.

#### **Unterchlorigsaure Tonerde, Tonerdehypochlorit.**

Dieses Salz, auch „Wilson's Bleichflüssigkeit“ genannt, kann durch Wechselwirkung einer klaren Chlorkalklösung mit Tonerdesulfatlösung gewonnen werden. Es ist zum Bleichen ganz zarter Stoffe empfohlen worden, die durch diese Bleichlauge weniger angegriffen werden sollen als durch Chlorkalk. Der Hypochloritgehalt wird wie bei Chlorkalk bestimmt.

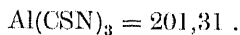
#### **Chlorsaure Tonerde, Tonerdechlorat.**

Wird vereinzelt im Kattundruck an Stelle von chlorsaurem Natron zu Ätzzwecken benützt; ebenso beim Anilinschwarzfärben von Baumwollstücken. Es kann durch Umsetzung von chlorsaurem Kali mit schwefelsaurer Tonerde als dicke Flüssigkeit gewonnen werden. Ein Teil des dabei entstehenden Kaliumsulfats kann durch Ausfrieren ausgeschieden werden.

#### **Salpetersaure Tonerde, Tonerdenitrat; Tonerdenitracetat, Nitratbeize.**

Wird durch Lösen von Tonerdehydrat bzw. basischem Tonerdeacetat in Salpetersäure erhalten und für einige spezielle Zwecke des Zeugdrucks, meist als Nitracetat benützt, z. B. wegen seiner langsamen Dissoziation beim Dämpfen als Beize für Alizarinrot. — Die Beize kann auch durch Umsetzung gewonnen werden, z. B. aus 6 T. Alaun, 4 T. Bleizucker und 2 T. Bleinitrat oder aus 667 g Tonsulfat, 786 g essigsaurem Kalk (15° Bé) und 886 g salpetersaurem Kalk (36° Bé).

#### **Rhodantonerde, Tonerdesulfocyanat.**



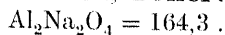
Die Rhodantonerdelösung wird durch Umsetzung von schwefelsaurer Tonerde mit Rhodanbarium oder Rhodancalcium erhalten.

Tonerdebisulfit, Unterchlorigs., Chlors. Tonerde usw. Natronaluminat. 219

3 kg schwefelsaure Tonerde werden bei 60° C in 2,5 l Wasser gelöst und mit 4,1 kg Rhodanbarium krystallisiert (bzw. 3 kg Rhodancalcium), in 2,5 l Wasser gelöst, versetzt, absetzen gelassen, abgegossen ev. filtriert und auf 20° Bé gebracht.

Anwendung. Als Beize beim Aufdruck von Türkischrot u. ä. auf Baumwolle, Wolle und Seide verwendet. Nach Hummel kann die Beize auch in der Wollfärberei angewendet werden, indem man kalt eingeht und ohne Zusätze in 1½ Stunden zum Kochen bringt: desgleichen statt essigsaurer Tonerde zum Beizen der Seide. Es reserviert ferner Anilinschwarz.

### **Natronaluminat, Tonerdenatron.**



In diesem Produkt spielt die Tonerde die Rolle einer Säure. Es kommt als weiße, krystallinische Masse in den Handel. Maßgebend bei der Beurteilung dieser Beize ist der Gehalt an Tonerde und Alkali.

Bestimmung des Natrons und der Tonerde<sup>1)</sup>. Man löst 20 g der Probe zu 100 cem und titriert 10 cem (= 0,2 g Substanz) ganz heiß (wobei etwa vorhandene Kohlensäure kaum Einfluß ausübt) mit 1/5-n. Salzsäure (Phenolphthalein) bis zum Verschwinden der Rotfärbung. 1 cem 1/5-n. Salzsäure = 0,00621 g Na<sub>2</sub>O. Alsdann setzt man einen Tropfen Methylorange zu und titriert bei Blutwärme mit der Salzsäure bis zur beginnenden Rotfärbung weiter. 1 cem 1/5-n. Salzsäure = 0,0034 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d. h. je 1 cem von der Entfärbung des Phenolphthaleins gerechnet bis zur Rötung des Methylorange.)

Als Verunreinigungen kommen in Betracht: Unlöslicher Rückstand, Kieselsäure, Eisen, überschüssiges Alkali.

Anwendung. Als Baumwollbeize in der Färberei und Druckerei für Alizarinrot, als Reserve eines Alizarinfärberots unter Anilinschwarz.

Von untergeordneter Bedeutung sind:

*Aluminium - Thiosulfat, -Arsenat, -Tartrat, -Oxalat, -Sacharat*, welche für einige Zwecke im Zeugdruck Verwendung finden. *Ton, Kaolin, China-clay* (kieselsaure Tonerde), weißes Pulver von unfühlbarer Korngröße, das als mechanischer Zusatz zu Weißätzen und Reservan dient.

<sup>1)</sup> G. Lange, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 227 und 293.

## Chromverbindungen.

### *Bestimmung des Chroms in Chromsalzen.*

Gravimetrisch als Chromoxyd. Ist das Chrom als Chromisalz in Lösung, so wird es genau wie die Tonerde bei Gegenwart von viel Ammonsalz, aber möglichst wenig überschüssigem Ammoniak, oder besser mit frisch dargestelltem Ammonsulfid bei Siedehitze als Hydroxyd gefällt, mit ammonnitrathaltigem Wasser gewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gewogen. Die Resultate fallen stets um einige Zehntelprozent zu hoch aus, indem nachweisbare Mengen Alkalichromat entstehen. Ist Phosphorsäure zugegen, so befindet sie sich im Chromniederschlage. Sie kann durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Lösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure, Übersättigen mit Ammoniak und Fällung mit Magnesiamixtur abgeschieden werden. Aus dem Filtrate fällt man nach Ansäuern mit Essigsäure das Chrom als Bariumchromat. — Auch die Stocksehe Tonerdebestimmungsform (S. 207) kann bei Chrom gut angewandt werden. Man versetzt die schwach saure Chromisalzlösung mit einem Überschuß an Kaliumjodid-Jodatgemisch, entfärbt nach einigen Minuten mit Thiosulfatlösung und erhitzt eine halbe Stunde im Wasserbade. Der flockige Niederschlag von Chromhydroxyd setzt sich rasch ab, wird mit heißem Wasser gewaschen, im Platintiegel naß verbrannt und als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gewogen.

### *Bestimmung des Chroms und der Chromsäure in Chromaten.*

a) Quecksilberfällung. Wenn Alkalichromat frei von Chloriden und größeren Mengen Schwefelsäure ist, so läßt es sich sehr genau bestimmen, indem man es mit Mercuronitratlösung als Mercurochromat fällt, dieses durch Glühen in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  überführt und als solches wägt. Die neutrale oder schwach salpetersaure Lösung wird kalt gefällt und dann zum Sieden erhitzt, wobei das braune, basische Mercurochromat ( $4 \text{Hg}_2\text{O} \cdot 3 \text{CrO}_3$ ) in das rote neutrale Salz ( $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ ) übergeht, welches filtriert, mit mercuronitrathaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, das Filter separat verascht und der Niederschlag unter gutem Abzug allmählich bis

zum starken Glühen erhitzt wird. Das so erhaltene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird gewogen.

$1 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 = 1,3152 \text{ g CrO}_3 = 1,9359 \text{ g Chromkali} = 1,7232 \text{ g Chromnatron}.$

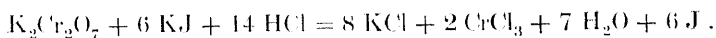
b) Bariumfällung. Bei Anwesenheit von Chloriden eignet sich die Bariumfällung. Die neutrale oder schwach essigsäure Chromatlösung wird bei Siedehitze tropfenweise mit Bariumacetatlösung gefällt, nach einigem Stehen filtriert (am besten durch einen Goochtiegel), mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet, erst langsam, dann stark geglüht und als  $\text{BaCrO}_4$  gewogen.

$1 \text{ g BaCrO}_4 = 0,3038 \text{ g Cr}_2\text{O}_3.$

c) Reduktionsmethode. Die Chromatlösung (etwa 1 g Alkalichromat entsprechend) wird mit 3–5 cem Salzsäure zersetzt, erwärmt, mit wässriger schwefliger Säure versetzt, bis sich ein Überschuß durch den Geruch zu erkennen gibt und gekocht. Das gesamte Chromat wird dabei in Chromisalz übergeführt und durch Fällung als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmt (s. o.).

Die Reduktion kann auch durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure und Alkohol geschehen.

d) Jodometrisch. Nicht zu verdünnte (1 : 10) saure Jodkaliumlösung reduziert die Chromsäure in der Kälte quantitativ zu grünem Chromisalz unter Freisetzung der äquivalenten Jodmenge:



Ca. 5 g Alkalichromat werden zu 1 l gelöst, 25 cem der Lösung zu einer sauren Jodkaliumlösung (etwa 4–5 g Jodkalium und 20 cem Schwefelsäure 50proz.) zugesetzt, dann erst auf etwa 5–600 cem mit Wasser verdünnt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung und Stärkelösung bis zum Umschlag von blau nach hellgrün titriert. Bei zu konzentrierten Lösungen ist der Umschlag undeutlich.

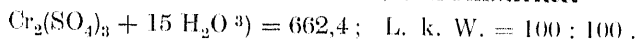
$1 \text{ cem } \frac{1}{10}\text{-n. Thiosulfatlösung} = 0,0033366 \text{ g CrO}_3 = 0,004371 \text{ g Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,004908 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7.$

e) Oxydimetrisch. Die alte oxydimetrische Methode steht der obigen in Genauigkeit und schneller Ausführung nach, sie mag hier aber Platz finden, weil nach derselben auch umgekehrt (bei Anwendung titrierter Dichromatlösung) Ferrosalze bestimmt

werden können. Knecht, Rawson und Löwenthal<sup>1)</sup> geben der Analyse folgende Form. 5 g des Musters werden zu 1 l gelöst und mit dieser Lösung die Auflösung von 1 g reinem Ferreammoniumsulfat (Mohrsches Salz) in 50–60 cem Schwefelsäure (1:10) titriert, bis ein Tropfen der Eisenlösung beim Tüpfeln mit Ferricyankaliumlösung auf Porzellan keine blaue oder blaugrüne Färbung mehr erzeugt, also alles Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert ist. Da 1 g Mohrsches Salz 0,0851 g  $\text{CrO}_3$  (0,12513 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) beansprucht, so enthalten die verbrauchten cem der Chromatlösung 0,0851 g  $\text{CrO}_3$ . Der ersten orientierenden Titration muß stets eine zweite genaue folgen, wobei höchstens 2–3 Tropfen der Lösung durch die Tüpfelungsversuche verloren gehen dürfen.

f) Colorimetrisch (für geringe Mengen und Spuren). Chromisalz wird durch Schmelzen mit chlorsaurem und kohlen-saurem Kali oder salpeter-kohlensaurem Kali zu Chromat oxydiert und das Chromat direkt verwandt. Nun kann man entweder 1. direkt die gelbe Farbe des Chromates mit einer Lösung von bekanntem Gehalte an Chromat, der etwas Alkali zugefügt ist, vergleichen; man kann aber auch 2. die blaue Farbe der Jodstärke nach dem Umestzen des Chromates mit Jodkalium, Schwefelsäure und Stärkelösung zum Vergleich heranziehen. Oder man benutzt 3. die Reaktion mit Diphenylcarbazid. 2 g Diphenylcarbazid werden unter Zusatz von 10 cem Essigsäure mit Alkohol zu 200 cem gelöst. Als Vergleichslösung dient eine Chromsäurelösung mit 0,05 g  $\text{CrO}_3$  im l. Die zu prüfende Lösung wird mit Essigsäure genau neutralisiert. Zum Vergleich werden je 2 cem der Carbazidlösung mit 70 cem Wasser verdünnt und diesem die Chromsäurelösungen zugegeben<sup>2)</sup>.

#### **Schwefelsaures Chrom, Chromsulfat.**



Das Salz bildet violette Oktaeder und ist ebenso wie die schwefelsaure Tonerde und das Ferrisulfat befähigt basische Salze zu bilden. Nach Liechti und Suida gab das normale Sulfat von seinem Chromgehalt unter bestimmten Arbeitsbedingungen nur

<sup>1)</sup> Handbuch der Färberei, II, S. 1085.

<sup>2)</sup> A. Moulin, Bull. Soc. chim. Paris, 31, 295.

<sup>3)</sup> Nach Sievert mit  $18 \text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert schwer (nur bei längerem Stehen).

12,8%, das basische Salz,  $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6$ , unter gleichen Bedingungen 86,4% an die Baumwollfaser ab. A. Scheurer erhielt durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Bichromatlösung ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ , das von grüner Farbe ist, während durch Basifizierung von Chromalaun mit Pottasche ein violett-basisches Sulfat entsteht. — Die Verunreinigungen dieses Salzes sind dieselben wie im Chromalaun: Calciumsulfat, freie Schwefelsäure, teerige und andere organische Stoffe.

Anwendung. Zum Beizen der Baumwolle, als Mordant zum Aufdruck von Chromgrün, mit Ferrisulfat zusammen zur Erzeugung der sog. „Khakis“.

### Chromalaun.

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O} = 998,9$ ; L. k. W. = 20 : 100; L. h. W. = 50 : 100; enthält: 15,2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 9,41%  $\text{K}_2\text{O}$ , 32,04%  $\text{SO}_3$ .

Der Chromalaun ist das leichtest zugängliche Chromsalz. Die kalte wässrige Lösung ist bläulich-violett und wird in der Hitze, bei etwa 65° beginnend, grün. Nach Liechti's Versuchen gab eine Lösung, welche pro l 225 g normalen Chromalaun gelöst enthielt, nur 1,8% des verfügbaren Chroms an die Baumwollfaser ab, während eine gleichstarke basische Lösung des Salzes  $\text{K}_2(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4$  87,5% abgab. Die aus dem Alaun hergestellten basischen Lösungen zersetzen sich langsamer als die aus schwefelsaurem Chrom hergestellten Lösungen.

Als Verunreinigungen können namentlich Calciumsalze, freie Schwefelsäure, teerige und andere organische Stoffe auftreten.

Anwendung. Der Chromalaun ist das wichtigste Ausgangsprodukt für andere Chromsalze. Direkte Anwendung findet es wenig: Versuchsweise beim Chromsud der Wolle (fixiert Chromoxyd nicht gleichmäßig genug); zum Nachfixieren von Wollfarbstoffen. In der Baumwollfärberei wird es zum Nachbehandeln von substantiven und Schwefelfarbstoffen benützt, um eine grünlichere Nuance zu erzielen, als mit Chromkali erhalten wird; Koechlin klotzt Gewebe mit Chromalaunlösungen behufs späterer Ausfärbung mit Galloeyanin. Wo der Chromalaun als direkte Beize dient, werden meist die basischen Salze vorgezogen. Der Natriumchrom- und Ammoniakchromalaun sind von untergeordnetem Interesse.

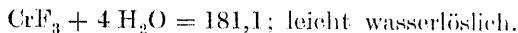
### Chromchlorid, Chlorchrom.

Das Chromchlorid des Handels entspricht nicht der Zusammensetzung des normalen Salzes,  $\text{CrCl}_3$ , sondern mehr oder weniger basischen Salzen. Das von der B. A. & S. F. in den Handel gebrachte Produkt, dunkelgrüne Lösung von  $20^\circ$  und  $30^\circ$  Bé, entspricht annähernd der Formel  $\text{CrCl}(\text{OH})_2$ . Es kommen aber auch Lösungen vor, deren Zusammensetzungen der Verbindung  $\text{CrCl}_2(\text{OH})$  entsprechen. Meist entspricht die Basizität aber nicht genau dieser Zusammensetzung, sondern repräsentiert Zwischenstufen. Heermann<sup>1)</sup> nimmt als normalbasische Beize eine solche von der Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{Cl}_3(\text{OH})_3$  und der Basizitätszahl 1,05 an, und fand, daß das fixierte Chromoxyd sehr von der Basizität abhängt. Es muß von einem Chromchlorid demnach hohe Basizität verlangt werden, welche durch Bestimmung des Chroms und des Chlors ermittelt wird. Auch kann ein technischer Versuch schnell zum Ziele führen.

Das Chromchlorid ist vielfach durch Alkalisalze, Sulfate, Eisen stark verunreinigt, so daß die aräometrische Messung leicht täuschen kann.

Anwendung. Fast ausschließlich als Primärbeize für Baumwolle und Seide, welche durch längeres Einlegen in die kalte ( $10$ – $20^\circ$  starke) Lösung und eventuell nachträgliche Fixation mit Wasserglas o. ä. gebeizt wird, um vermittels Beizenfarbstoffen (Alizarin-, Holzfarbstoffe usw.) gefärbt zu werden. Für Seide ist es die wirksamste Chrombeize.

### Fluorchrom, Chromfluorid.



Grünes Pulver, das sich in Wasser klar mit grüner Farbe lösen und etwa 42% Chromoxyd enthalten soll. Die Lösungen wirken auf Glas und die meisten Metalle ätzend. Für den Gebrauch wird das Salz am besten in hölzernen oder kupfernen<sup>2)</sup> Gefäßen gelöst. Der Eisengehalt betrage nur geringe Spuren.

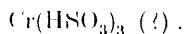
<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1904. 108.

<sup>2)</sup> Kupfer wird kaum angegriffen, wenn nach Kertész einige Zinkstreifen in den Kessel hineingehängt werden, oder wenn man (nach Vorschriften der Farbwerke Höchst) dem Färbepade Rhodanammonium zusetzt. Bei Verwendung von Holzgefäßen verwendet man am besten Bleischlangen.

**Gehaltsbestimmung.** Das Chrom wird nach bereits erwähnten Methoden, das Fluor aus der Differenz etwaig anderer vorhandener Säuren oder direkt durch Fällung als Calciumfluorid und Überführung in Calciumsulfat bestimmt. Das von Chromoxyd befreite schwach sodahaltige Filtrat wird bei Siedehitze mit überschüssiger Chlорcalciumlösung gefällt, filtriert und heiß gewaschen. Der aus Fluorcalcium und Calciumcarbonat bestehende Niederschlag wird getrocknet, im Platintiegel geglüht und mit verdünnter Essigsäure übergossen, wobei das Calciumcarbonat in Lösung geht, das Fluorcalcium aber unangegriffen bleibt. Man verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtriert, wäscht und trocknet. Das so erhaltene Fluorcalcium kann zur Kontrolle in Calciumsulfat übergeführt werden. 1 g  $\text{CaF}_2 = 1,7434$  g  $\text{CaSO}_4$ . Aus dem Gesamtsäuregehalt und Gesamtmetallgehalt läßt sich die Basizität berechnen.

**Anwendung.** Das Produkt wird hauptsächlich im Wolldruck, speziell im Vigoureuxdruck benützt; außerdem bisweilen beim Einbadfärben zum Nachbehandeln der Färbungen, wenn Chromkali zu stark oxydierend auf die betreffenden Farbstoffe einwirken würde; auch substantive Baumwollfarbstoffe werden mit demselben waschecht fixiert. Für das Ansieden der Wolle an Stelle von Chromkali hat es sich nicht eingeführt. Für den Kattundruck ist es ungeeignet, da die beim Dämpfen frei werdende Flußsäure die vegetabilische Faser schwächt; beim Wolldruck schadet die Säure kaum etwas. In Anbetracht der leichten Dissoziation des normalen Salzes kommen die basischen Salze kaum in Betracht.

### **Chrombisulfit.**



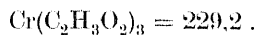
Das saure schweflige Chrom wird durch Lösen von frischem Chromoxydhydrat in wässriger schwefliger Säure, oder (durch Alkalisulfat verunreinigt) durch Mischen konzentrierter Lösungen von Chromsulfat und Natriumbisulfit als grüne Lösung erhalten. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen sehr leicht. Die B. A. & S. F. bringt das Produkt in drei Konzentrationen in den Handel: 21° Bé, 28° Bé und 40° Bé, mit einem Chromoxydgehalt von 9%, 12% und 18%.

Die Bestimmung der schwefligen Säure geschieht wie bei Natriumbisulfit, diejenige des Chroms wie bei Chromsalzen.



Anwendung. Das Chrombisulfit wird als leicht ätzbare Beize in der Baumwollfärberei und im Kattundruck verwendet.

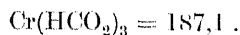
**Chromacetat. Essigsäures Chrom: Chromsulfacetat.**



Das Chromacetat kann auf verschiedene Weise bereitet werden: Durch Lösen des frisch gefällten Chromhydroxydes in Essigsäure; durch Umsetzung von Chromalaun (100 T.) mit Bleizucker (114 T.); durch Reduktion von Chromkali in schwefelsaurer Lösung und Umsetzung mit Bleizucker. Es stellt eine grüne Lösung dar, die sich ohne Zersetzung zur Trockne verdampfen läßt und bildet in fester Form dunkelpurpurviolette Krystallkrusten. Durch Sodazusatz oder Auflösen von Chromhydroxyd in neutralem Chromacetat werden basische Salze erhalten, welche je nach der Herstellung violette oder grüne Lösungen bilden. Die B. A. & S. F. liefert unter der Bezeichnung „Essigsäures Chrom 20° Bé“ und „Essigsäures Chrom trocken“ das basische Salz von der Formel  $\text{Cr}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; unter der Bezeichnung „Grünes essigsäures Chrom 24° Bé“ das neutrale Salz  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . — Durch Ersetzung eines Teiles der Essigsäure durch Schwefelsäure entstehen die essigschwefelsauren Salze oder die Chromsulfacetate, welche wiederum normale oder basische Salze bilden können.

Anwendung. Es dient als Beize beim Aufdruck von Alizarin- und vereinzelt auch von Anilinfarben (wuschechte Fixierung von Eosin), sowie in beschränktem Maße als Beize beim Färben von Baumwolle, Wolle und Seide.

**Chromformiat, Ameisensaures Chrom.**

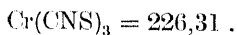


Das ameisensaure Chrom kommt als klare Lösung in den Handel (Nitritfabrik A.-G.) und dissoziiert nicht so leicht wie das essigsäure Salz (Seheurer). Man verlangt von der Handelsware Haltbarkeit. Durch Lösen von frisch gefälltem Chromhydroxyd in warmer Ameisensäure kann es vom Verbraucher selbst dargestellt werden, wobei das normale Salz die Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{HCO}_2)_3$ , basisches Salz, das leichter dissoziiert, die Formel  $\text{Cr}(\text{OH})(\text{HCO}_2)_2$  usf. besitzt.

Chromacetat. Chromformiat. Rhodanchrom. Chromnitrat usw. 227

Anwendung. Als Ersatz für essigsäures Chrom im Kattun- und Vigoureux-Druck angewandt.

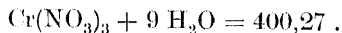
#### **Rhodanchrom, Chromrhodanür.**



Die Beize, die als 20° Bé starke, grüne Lösung in den Handel kommt, kann durch Umsetzung von Rhodanbarium mit normalem Chromsulfat gewonnen werden. Ihr Rhodangehalt kann durch Fällung als Kupferrhodanür bestimmt werden (s. u. Kupfer).

Anwendung. Als Beize beim Druck von Alizarinfarbstoffen auf Seide und Halbseide an Stelle von essigsaurem Chrom.

#### **Chromnitrat, Salpetersaures Chrom.**



Das im Handel erscheinende Salz ist im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden rot gefärbt. Lösungen werden aus Chromhydroxyd und Salpetersäure oder Chromalaun und Bleinitrat (bzw. Calciumnitrat) gewonnen. Durch Alkali oder Chromhydroxyd werden basische Salze erzeugt, so z. B. das H. Schmidsehe  $\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ . Die Nitrats dissoziieren leichter als die Chloride.

Ihre Anwendung als Beize ist beschränkt.

#### **Salpeteressigsäures Chrom, Chromnitracetat.**

Durch teilweises Ersetzen der Salpetersäure durch Essigsäure entstehen die salpeteressigsauren Salze von verschiedener Zusammensetzung:  $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  u. ä.

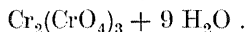
Anwendung beschränkt.

#### **Chlorsaures Chrom, Chromchlorat.**



Die violette oder grüne Lösung kann durch Umsetzung von 499 T. Chromalaun mit 644 T. Bariumchlorat gewonnen werden. In der Kälte erzeugt, ist die Lösung violett, über 65° — grün. Durch Auflösen von Chromhydroxyd resultieren basische Salze. Die Haltbarkeit der Lösungen ist sehr beschränkt; schon in wenigen Tagen tritt Zersetzung ein.

Anwendung. Als kräftiges Oxydationsmittel im Baumwolldruck für Schwarz und Dampfbraun, jedoch in beschränktem Maße; für „unvergrünliches Anilinschwarz“ empfohlen.

**Chromsaures Chromoxyd, Chromchromat<sup>1)</sup>.**

Es wird nach v. Gallois erhalten durch Lösen von frisch gefälltem Chromhydroxyd in warmer Chromsäure<sup>2)</sup> und wird zum Beizen von Baumwolle und Seide empfohlen.

Basisches Chromchromat,  $\text{Cr}(\text{OH})(\text{CrO}_4)$ , ist eine nicht haltbare Verbindung, die durch Abstumpfen des normalen Salzes erhalten wird und zum Beizen von Baumwolle empfohlen worden ist.

Chromsulfatchromat,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{CrO}_4)$ , ist eine gut haltbare Lösung, die nach v. Gallois bereitet wird: 1 kg Chromalaun wird mit 860 g Krystallsoda gefällt, der Niederschlag in 196 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und dieser Lösung 150 g Natriumbichromat hinzugegeben.

**Chromoxydnatron. Alkalische Chrombeizen.**

Nach H. Schmid kann eine alkalische Beize durch direktes Lösen von Chromoxydhydrat in Natronlauge erhalten werden. 1000 T. Chromalaun werden mit 330 T. calcinierter Soda gefällt und der gewaschene Niederschlag in 50 T. Natronlauge (30° Bé) gelöst. — H. Koechlin benutzt glycerinhaltige Beizen, die er durch Mischen von 250 cem Chromacetat (20° Bé), 320 cem Natronlauge (38° Bé), 10 cem Glycerin (30° Bé) und 420 cem Wasser erhält. Diese alkalischen Beizen, die zum Teil nicht lange haltbar sind, geben ihr Chromoxyd mit Leichtigkeit an die Baumwollfaser ab und erfordern keine Fixierungsmittel.

*Chrom-Ammoniumsulfid* wird nach Prud'homme durch Mischen von 45 T. Chromkali, 20 T. Soda, 100 T. Ammoniumbisulfid 36° Bé, 100 T. Ammoniak und 1 l Wasser erhalten und soll von der Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_3$  sein. Das Präparat dient denselben Zwecken wie das vorhergehende<sup>3)</sup>.

*Chromoxalat* vereinzelt im Zeugdruck angewandt.

*Chromlactat* und *Chromtartrat* als Ersatz für das Acetat bei Dampffarben empfohlen.

<sup>1)</sup> Auch als Chrombeize „G A III“ von den Farbwerken Höchst in den Handel gebracht. Zum Beizen von Baumwolle empfiehlt diese Firma die Marken G A I und G A II, welche außer Chromchromat noch Salzsäure bzw. Essigsäure enthalten (D. R. P. 45 999).

<sup>2)</sup> 1 kg Chromalaun, 860 g Krystallsoda, 300 g Chromsäure.

<sup>3)</sup> Nach Ganswindt, Einführung in die moderne Färberei, S. 140.

**Kaliumbichromat, Rotes oder Doppeltchromsaures Kali, Chromkali.**

$K_2Cr_2O_7 = 294,5$ ; L. k. W. = 10 : 100; L. h. W. = 94 : 100;  
68,1%  $CrO_3$ .

Luftbeständige, wasserfreie Krystalle. Seine Hauptverunreinigung ist Kaliumsulfat und ein geringer wasserunlöslicher Rückstand. Auch Natriumsalze<sup>1)</sup> und neutrales chromsaures Salz sind im Chromkali mitunter anzutreffen. Das Salz ist stark giftig und ätzend. Die Wasserlöslichkeit bei verschiedenen Temperaturen wird verschieden angegeben. Nach Alluad lösen 100 T. Wasser bei

0° 10° 20° 30° 40° 50° 60° 70° 80° 90° 100° C  
4,6 7,4 12,4 18,4 25,9 35,0 45,0 56,7 68,6 81,1 94,1 T.  $K_2Cr_2O_7$ .

Spezifische Gewichte bei 19,5° C (Kremers und Gerlach).

% $K_2Cr_2O_7$	Sp. G.	% $K_2Cr_2O_7$	Sp. G.	% $K_2Cr_2O_7$	Sp. G.
1	1,007	6	1,043	11	1,080
2	1,015	7	1,050	12	1,087
3	1,022	8	1,056	13	1,095
4	1,030	9	1,065	14	1,102
5	1,037	10	1,073	15	1,110

Der Chromsäuregehalt einer guten Ware beträgt gewöhnlich 67,5–68,0%  $CrO_3$ , was beinahe einer chemisch reinen Ware entspricht. Der Gesamtchromsäuregehalt wird meist jodometrisch (s. o.), die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt. — Freie Chromsäure kann durch die Blaufärbung der Ätherschicht auf Zusatz von säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden. 2,5–5 g Chromkali, in 40–50 cem Wasser gelöst, werden mit 10 cem  $H_2O_2$  und 20 cem Äther versetzt und gut gemischt.

Neutrales Chromat im Bichromat bestimmt Mc. Culloch, indem er 2,5–5 g Bichromat in 40–50 cem Wasser löst, dieser Lösung 10 cem  $H_2O_2$  und 20 cem Äther zusetzt und in einem Glasstößelzylinder von 100–120 cem unter häufigem Schütteln tropfenweise mit  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bis zur Blaufärbung des Äthers titriert. In diesem Moment ist alles Chromat in Bichromat

<sup>1)</sup> Besonders in gemahlener Ware wird Natriumbichromat häufig als Verfälschung angetroffen (Lauber, Fürber-Ztg., 1890/91, 296).

übergegangen, und die ersten Spuren freier Chromsäure veranlassen die Blaufärbung.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure = 0,01944 g  $K_2CrO_4$  = 0,01622 g  $Na_2CrO_4$ , bzw. 0,01001 g  $CrO_3$  als normales Chromat.

**Bichromat.** Nach den auf S. 220 besprochenen Chrom- und Chromsäurebestimmungsmethoden wird das gesamte Chrom bzw. die gesamte Chromsäure, gleichgültig, ob als normales oder saures Chromat vorliegend, bestimmt. Alkalimetrisch kann ferner das Bichromat, vom normalen Chromat separat, ermittelt werden und aus diesem Befund unter Berücksichtigung der Gesamtchromsäure berechnet werden, wieviel saures und wieviel normales Chromat in einem Salz vorhanden ist. Die Titration beruht darauf, daß das normale Chromat gegen Phenolphthalein neutral reagiert, während das saure Salz Phenolphthalein entfärbt. Die Chromatlösung wird direkt mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge (Phenolphthalein) bis zur beginnenden Rotfärbung titriert<sup>1)</sup>. Besser gibt man einen Überschuß an Lauge zu und titriert mit Säure zurück. Da die Eigenfarbe der Chromate an sich schon sehr intensiv ist, muß man in stark verdünnten Lösungen arbeiten.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali = 0,01001 g  $CrO_3$  als Bichromat.

Für die meisten Zwecke der Färberei ist es gleichgültig, ob die Chromsäure als normales oder saures Chromat vorliegt; beispielsweise überall da, wo die Chromsäure durch Säure freigemacht wird.

**Anwendung.** Eines der wichtigsten Hilfsmittel des Färbers. Seine Hauptanwendung findet es beim Beizen der Wolle für Alizarin-, Holz- und vereinzelt auch für Anilinfarbstoffe. Bezweckt wird dabei die Ablagerung von Chromoxyd auf der Faser, welche bereits durch die reduzierenden Eigenschaften der Wollfaser vor sich geht; zu besseren Resultaten gelangt man bei Zuhilfenahme von Schwefelsäure und vor allem von spezifisch reduzierenden Mitteln wie Ameisensäure, Milchsäure, Lactolin, Weinsäure, Weinstein, Oxalsäure, Lignorosin, Vegetalin usw. — Ferner findet das Chromkali ausgedehnte Anwendung beim Färben von Anilinschwarz, wo es als Oxydationsmittel wirkt, indem es das Emeraldin zu Anilinschwarz oxydiert; zur Oxydation des Catechus bei dem sog. Catechubraun; zur Entwicklung von Blautholz-

<sup>1)</sup> Nach G. Lunge mit recht guten Resultaten.

schwarz auf Baumwolle (beim Blausteinschwarz); zur Erzeugung von Chromgelb, Chromorange, Chromolive; zum Nachchromieren mancher substantiver und sauerziehender Farbstoffe auf der Faser; als Ätzmittel im Zeugdruck, z. B. in der Blaudruckerei zum Weißätzen des Indigos; als Abziehmittel in der Kunstwollfärberei; zur Erzeugung von Khaki-Färbungen usw.

Das neutrale oder gelbe Kaliumchromat,  $K_2CrO_4$ , mit 51,62%  $CrO_3$  kann das Bichromat vielfach substituieren, findet aber weniger Anwendung in der Färberei.

### **Natriumbichromat, Saures oder Doppeltchromsaures Natron, Chromnatron.**

$Na_2Cr_2O_7 + 2 H_2O = 298,3$ ; zerfließlich; 67,1%  $CrO_3$ .

Das Natriumsalz ist im Gegensatz zum Kaliumsalz krystallwasserhaltig, hygroscopisch und in Wasser zerfließlich. Es verliert bei etwa  $100^\circ$  sein Krystallwasser und bildet dann das wasserfreie Salz mit 76,4%  $CrO_3$ . Auch als solches wird es in Form einer bröckeligen Masse bzw. in Platten oder Krusten in den Handel gebracht mit einem durchschnittlichen Gehalt von 73–74%  $CrO_3$ . Es ist stärker verunreinigt als das Kaliumsalz. Außer dem Gehalt an Natriumsulfat und unlöslichen kohligen Substanzen ist der Wassergehalt durch Trocknen bei etwas über  $100^\circ$ , sowie der Gesamtchromsäuregehalt zu kontrollieren.

Spezif. Gewichte und Gehalt reiner wässriger Lösungen.

% $Na_2Cr_2O_7$	Sp. G.	% $Na_2Cr_2O_7$	Sp. G.	% $Na_2Cr_2O_7$	Sp. G.
1	1,007	20	1,141	40	1,280
5	1,035	25	1,171	45	1,313
10	1,071	30	1,208	50	1,343
15	1,105	35	1,245		

100 Teile Wasser lösen bei

$0^\circ$     $15^\circ$     $30^\circ$     $80^\circ$     $100^\circ$

107   109   127   143   163 Teile  $Na_2Cr_2O_7 + 2 H_2O$ .

Die Gehaltsbestimmung des Chromnatrons geschieht wie beim Kaliumsalz.

Anwendung. Wie diejenige des Chromkalis. Das Natronsalz ist billiger und wird aus diesem Grunde vielfach vorgezogen. Außerdem eignet es sich besonders da, wo konzentrierte Lösungen

notwendig sind. Auch läßt sich das Natronsalz infolge seiner großen Löslichkeit stets gelöst im Vorrat halten. In der Druckerei wird es nicht gern gebraucht, weil es meist unreiner ist und die Ware schlecht trocknet.

Das neutrale Natriumchromat,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , findet in der Färberei weniger Anwendung.

### *Technische Prüfung der Chrombeizen und deren Hilfsbeizen.*

Bei der praktischen Beurteilung der Chrombeizen und der Hilfsbeizen (wie Ameisensäure, Lactolin, Milchsäure, Weinstein, Lignorosin, Vegetalin usw.<sup>1)</sup>) kommt es auf folgende Hauptmomente an: 1. Rationellste Beizansätze bei jeder einzelnen Hilfsbeize, 2. notwendige Beizdauer, 3. Abgabe der Chrommenge an die Faser, 4. Verhältnis von Chromoxyd zu Chromsäure auf der Faser, 5. Schwächung der Wollfaser, 6. Egalität, Echtheit der Färbung, 7. Kostenfrage. — 1. und 2. werden durch systematische Versuche ermittelt, 5. wird durch Feststellung der Reißkraft der gefärbten Faser, der Spinnfähigkeit der gefärbten Wolle geprüft, 6. kann nur im Großbetriebe einwandfrei beurteilt werden und 7. wird durch Kalkulation festgestellt. Der Frage 2. und 3. hat S. Kapff<sup>2)</sup> seine besondere Aufmerksamkeit gewidmet und folgende Arbeitsmethode empfohlen.

Abgabe von Chromoxyd + Chromsäure an die Wolle. Die Bestimmung kann entweder gewichtsanalytisch durch Veraschen der gebeizten Wolle oder durch Bestimmung des nach dem Beizen noch in der Flotte befindlichen Chroms geschehen, oder am einfachsten und zweckmäßigsten durch Ausfärbung der gebeizten Wolle mit einem Überschuß eines nur auf Beize ziehenden Farbstoffes. Hiernach werden genau gleiche Wollmengen gebeizt, gespült und eine Stunde mit 3% Milchsäure und 1% Schwefelsäure gekocht, um etwaige Chromsäure zu Chromoxyd zu reduzieren. Als geeignetste Farbstoffe empfiehlt Kapff die Cochenille

<sup>1)</sup> Außerdem kommen viele andere Produkte und Mischungen unter Namen wie: Flickolin, Chromfixateur, Tartarflavin, flüssiger Weinsteinersatz, Chromredukteur, Egalisol, Framolin usw. vor.

<sup>2)</sup> Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1902, 664 ff.; Färber-Ztg. 1902, Nr. 20 u. 21.

(und das reine Alizarin). Man wendet 20% pulverisierte Cochenille (oder 40% Alizarinteig) an, spült nach dem Färben in mit Ammoniak versetztem, warmen destillierten Wasser und läßt die Muster so lange darin liegen, bis die gefärbte Wolle fast keine Farbe mehr abgibt; hierauf walkt man kräftig in ammoniakalischer, lauwärmer Seifenlösung, spült wie oben, trocknet und vergleicht die (verschiedenen Beizen entsprechenden) Färbungen. Die Tiefe der Färbungen ist proportional der Menge fixierten Chroms. Auf solche Weise fand Kapff, daß Ameisensäure und Lactolin mit Säure (bei 1½% Chromkali) 100%, Lactolin (ohne Säure) etwa 80%, Vegetalin etwa 90% und Lignorosin etwa 90% des gesamten disponiblen Chroms fixierten.

Chromoxyd und Chromsäure. Je weniger Chromsäure neben Chromoxyd fixiert wird, desto mehr wird die Wolle geschont, desto besser wird der Farbstoff ausgenützt und desto echter ist die Färbung. Zur Differenzierung von Chromoxyd und Chromsäure benutzt Kapff reines Hämatoxylin (E. Merck, Darmstadt) oder reines Hämatein. Ersteres wird durch etwaig vorhandene Chromsäure zu Hämatein oxydiert, welches seinerseits mit Chromoxyd zu einem blauen bis blauschwarzen Lack zusammentritt: letzteres wird nur von Chromoxyd fixiert, während es von Chromsäure überoxydiert, zerstört wird und nur schmutziggrau anfärbt. Je weniger die Wolle also mit Hämatoxylin und je intensiver sie mit Hämatein angefärbt wird, desto weniger Chromsäure und mehr Chromoxyd ist auf der Faser fixiert, desto rationeller ist demnach die Beizung. Um eine Selbstoxydation des Hämatoxylins im Färbebade möglichst hintanzuhalten, wird in schwefelsaurem Bade (2–3% Schwefelsäure 66° vom Gewicht der Wolle) gefärbt. Bei einer Vorbeizung mit 1½% Chromkali und Ameisensäure oder Lactolin bzw. 3% Chromkali und 2½% Weinstein, genügen 0,8% Hämatoxylin bzw. 0,15% Hämatein. — Ein anderes Strängchen kann mit einer Kombination von Alizarinfarbstoffen gefärbt werden. So gibt z. B. Säurealizarinblau B B (Farbwerke Höchst) nur mit Chromoxyd klare blaue Färbungen, während Chromsäure den Farbstoff zerstört; es müßte also zur Prüfung auf Chromsäure mit ganz geringen Mengen des Farbstoffes gefärbt werden. — Äußerlich läßt sich der Chromsäuregehalt der Faser annähernd aus der Farbe beurteilen: je mehr Chromsäure auf der Faser ist, desto gelber erscheint die gebeizte Wolle; umgekehrt, je weniger



Chromsäure, desto reiner grün erscheint sie. Auch die Erschöpfung des Bades läßt sich mit bloßem Auge recht gut beurteilen: wenn alles Chrom auf die Faser gezogen ist, dann erscheint das Beizbad wasserhell, im andern Falle mehr oder weniger gelb gefärbt.

Faserschwächung. Die Prüfung der Faserschwächung durch die verschiedenen Bichromatbeizen ist sehr umständlich und kann einwandfrei wohl nur in einem Fabrikbetriebe festgestellt werden. Da aber die Faserschwächung, wie auch der Farbstoffverlust Hand in Hand geht mit der vorhandenen Chromsäure, so kann aus der beschriebenen Prüfung der relativen Chromsäuremengen durch Ausfärbungen mit Hämatoxylin auch gefolgert werden, welche Beize die Wolle am wenigsten oder am meisten schädigt.

Gebräuchlichste Ansätze. Die gebräuchlichsten Beizansätze mit Bichromat sind folgende:

1.  $1\frac{1}{2}\%$  Chromkali oder Chromnatron +  $1\frac{1}{2}\%$  Ameisensäure 85%.
2.  $1\frac{1}{2}$ —2% Chromkali oder -natron + 3—4% Lactolin (ev. + 0,5% Schwefelsäure).
3. 2—3% Bichromat + 3—4% Milchsäure.
4.  $1\frac{1}{2}\%$  Bichromat + 3% Milchsäure +  $\frac{1}{2}\%$  Schwefelsäure.
5.  $1\frac{1}{2}$ —2% Bichromat + 3—4% Lignorosin + 1% Schwefelsäure oder Essigsäure.
6.  $1\frac{1}{2}$ —2% Bichromat + 3—4% Vegetalin<sup>1)</sup> + 3% Essigsäure.
7. 3—4% Bichromat +  $2\frac{1}{2}$ —3% Weinstein.
8. 3—4% Bichromat + 2—4% Oxalsäure.
9. 3—4% Bichromat (ev. + 1% Schwefelsäure).
10. 1—3% Bichromat + 1% Schwefelsäure.

## Eisenverbindungen.

### *Bestimmung des Eisens.*

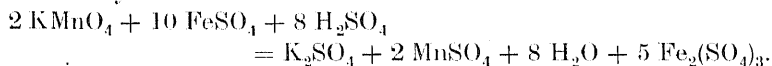
Bei der Bestimmung des Eisens in Eisensalzen hat man sehr häufig darauf Rücksicht zu nehmen, ob es als Oxydulsalz oder Oxydsalz vorliegt; man hat also außer dem Gesamt-

<sup>1)</sup> Ablauge der Sauerkrautfabriken, im wesentlichen Milchsäure enthaltend.

eisengehalt das Verhältnis von Eisenoxydul zu Eisenoxyd zu bestimmen.

a) Gravimetrisch als Eisenoxyd. Die Eisenlösung wird nach etwaiger Oxydation von Ferrosalz zu Ferrisalz (mit chlorsaurem Kali o. ä.) mit Salmiak versetzt, in einer Porzellanschale (oder Jenaer Becherglas) auf ca. 70° erhitzt, mit Ammoniak in geringem Überschuß gefällt, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel verbrannt, dann allmählich erhitzt und zuletzt über dem Bunsenbrenner geglüht und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen. Starkes Erhitzen vor dem Gebläse verwandelt das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zum Teil in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und ist deshalb unstatthaft.

b) Titrimetrisch mit Chamäleonlösung. Ferrosalze werden in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Ferrisalzen oxydiert:



Man ist danach in der Lage, 1. den Eisenoxydulgehalt eines Salzes oder einer Lösung durch direkte Titration, 2. den Gesamteisengehalt nach Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz, 3. den Oxydgehalt aus der Differenz zu bestimmen.

$$1 \text{ cem } \frac{1}{10}\text{-n. Cham.-Lsg.} = 0,00559 \text{ g Fe} = 0,00719 \text{ g FeO} \\ = 0,00799 \text{ g Fe}_2\text{O}_3.$$

Die Ferrosalzlösung muß mit Schwefelsäure stark angesäuert (auf 100 cem Lösung ca. 5 cem konzentrierte Schwefelsäure), mit ausgekochtem Wasser auf 4–500 cem verdünnt und in der Kälte mit Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rötung titriert werden. Bei Anwesenheit von Salzsäure bzw. Chloriden wird ein Überschuß von Mangansalz<sup>1)</sup> (am besten Mangansulfat) der zu titrierenden Lösung zugesetzt. Die Reduktion der Ferrisalze zu Ferrosalz kann u. a. auf einfache Weise durch metallisches Zink geschehen, dessen Wirkungswert Chamäleon gegenüber festzustellen ist. Verbraucht das Zink meßbare Mengen Permanganat, so wird das für die Reduktion benutzte Zink, nötigenfalls auch das ungelöst zurückbleibende abgewogen und der Wirkungswert von den verbrauchten cem Chamäleonlösung in Abzug ge-

<sup>1)</sup> Zimmermann-Reinhardt benutzen von folgender Mangansalzlösung 6–8 cem auf 500 cem zu titrierender Lösung: 67 g kryst. Mangansulfat, 138 cem Phosphorsäure (sp. G. 1,7) und 130 cem Schwefelsäure (sp. G. 1,82) in 1 l.

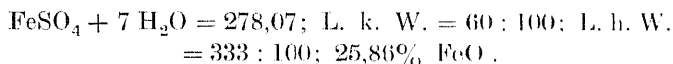
bracht. Man reduziert mit etwa 3—5 g Zink in der Kälte oder besser auf dem Wasserbade, bis ein mittels eines Capillarrohres herausgenommener Tropfen mit Rhodankalium keine Rotfärbung mehr gibt, die Reduktion also vollendet ist. Zwecks Abschließung des atmosphärischen Sauerstoffs verwendet man einen sog. Ventilkolben oder den Contat-Göckelschen Aufsatz<sup>1)</sup>.

c) Titrimetrisch mit Bichromatlösung (Eisenoxydul). Wie Bichromat (s. S. 221) mit Eisenoxydulsalz, so kann umgekehrt Eisenoxydulsalz mit Bichromatlösung titriert werden. Der Endpunkt wird durch Tüpfelung mit verdünnter, höchstens 2proz. Ferrieyankaliumlösung erkannt. Die Konzentration der Ferrosalzlösung entspreche etwa 0,1—0,15 g Eisen in 100 cem, die Reaktion sei sauer. Man verwendet meist  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumbichromatlösung, welche durch Lösen von 4,9083 g chemisch reinen, bei 130° C getrockneten Salzes zu 1 l bereitete wird.

$$1 \text{ cem } \frac{1}{10}\text{-n. Kaliumbichromatlösung} = 0,00559 \text{ g Fe} \\ = 0,0079 \text{ g FeO} = 0,039226 \text{ g Mohrsches Salz.}$$

d) Colorimetrische Methode s. u. Wasser S. 44.

### **Eisenvitriol. Grüner Vitriol, Ferrosulfat. Schwefelsaures Eisenoxydul (Kupferwasser. Vitriol).**



Der reine grüne Vitriol bildet blaß-bläulichgrüne Krystalle, die in trockener Luft unter Verwitterung undurchsichtig weiß, in feuchter Luft unter Oxydation gelbbraun anlaufen. Die wässrigen Lösungen setzen an der Luft braunes Oxydhydrat bzw. basisches Oxydsulfat ab.

Spezif. Gewicht und Gehalt der wässrigen Lösungen (Gerlach):

$\% \text{ FeSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$ Sp. G.		$\% \text{ FeSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$ Sp. G.		$\% \text{ FeSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$ Sp. G.	
1	1,005	5	1,027	25	1,143
2	1,011	10	1,054	30	1,174
3	1,016	15	1,082	35	1,206
4	1,021	20	1,112	40	1,239

<sup>1)</sup> Von G. Lunge empfohlen. Zu beziehen von Dr. Göckel, Berlin NW. 6.

Der Gehalt an Eisenoxydul und Gesamteisen wird nach S. 234 ermittelt. Man verwendet zum Lösen frisch ausgekochtes luftfreies Wasser.

Absichtliche Verfälschungen des Salzes kommen kaum vor. Als Verunreinigungen kommen in Betracht: Eisenoxyd und Eisenoxydsalze, welche in schwach salzsaurer Lösung durch Ferrocyankalium und Rhodankalium nachgewiesen werden. Kupfer weist man nach, indem man die salzsaure Lösung mit Salpetersäure bei Siedehitze oxydiert, mit überschüssigem Ammoniak fällt und filtriert; die bläuliche Farbe des Filtrates deutet auf Kupfer. Geringere Mengen werden noch deutlich nachgewiesen, indem man das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure schwach ansäuert und etwas Ferrocyankaliumlösung zusetzt, wodurch eine rotbraune Fällung oder Trübung von Kupfereisencyanür entsteht. Zink wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die neutrale oder schwach essigsäure, von Kupfer und Eisen befreite Lösung als Schwefelzink nachgewiesen. Mangan, das sehr häufig im Eisenvitriol vorkommt, erkennt man an der braunen Fällung, welche das Filtrat vom basischen Eisenacetatniederschlage beim Zusatze von Natronlauge, Bromwasser und Erhitzen gibt. Zum Nachweis von Tonerde (welche für manche Verwendungen besonders schädlich ist) behandelt man den Eisen-niederschlag mit heißer, reiner Natronlauge in einer Platinschale, verdünnt, filtriert ab, neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure und kocht (oder setzt Chlorammonium zu der schwach alkalischen Lösung im Überschuß zu), wodurch vorhandene Tonerde ausfällt.

Anwendung. In der Baumwollfärberei beim Ansatz der sog. Vitriolküpe (1 T. Indigo,  $3\frac{1}{2}$ –4 T. Eisenvitriol, 4 T. Kalk); zum Fixieren der Gerbsäurebeize auf Baumwolle und Seide; zur Erzeugung von Blauholz-Eisenschwarz auf Wolle und Baumwolle, von Rostgelb (Eisenchamois) auf Baumwolle; zum „Abdunkeln“ in der Baumwoll-, Seiden-, Souplefärberei. Es dient ferner hauptsächlich als Ausgangsmaterial für andere Eisenpräparate, z. B. für die sog. Eisenbeize oder das basisch-schwefelsaure Eisenoxyd und zum Drucken und Färben (Tauchküpe) der Indanthrenfarbstoffe der B. A. & S. F.

Früher kam es vielfach mit Kupfervitriol zusammen als „Salzburger Vitriol“, „Adlervitriol“, „Doppeldalervitriol“ (75% Eisensulfat + 25% Kupfersulfat) oder als „Admonter Vitriol“

(80–83% Eisenvitriol + 17–20% Kupfervitriol) in den Handel; doch scheint die Verwendung solcher Gemische, die sich jeder selbst bereiten kann, zurückzugehen.

**Basisches Ferrisulfat, Eisenoxysulfat, Eisenbeize, Schwarzbeize, Rostbeize, Rouille.**

$\text{Fe}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_5$  bis  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$  (Bas.°Zahl 2,19–1,75).

Im Mittel etwa:  $\text{Fe}_6(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_9$ , Basizitätszahl 2,00.

Die Eisenbeize kommt meist als 50° Bé schwere, sirupdicke, braunrote Flüssigkeit in den Handel. Die Bezeichnung „salpetersaures Eisen“, welche der Herstellung der Eisenbeize mit Hilfe von Salpetersäure ihre Entstehung verdankt, ist irreführend und sollte gänzlich unterlassen werden bzw. für die Nitrate des Eisens vorbehalten bleiben. Das normale Ferrisulfat,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , wird in der Färberei nicht gebraucht, da das basische Salz in jeder Beziehung geeigneter und als Beize wirksamer ist. Der Grad der Basizität dürfte wohl in den einzelnen Distrikten sehr variieren. In den Zentren der Seidenfärberei, welche die größte Konsumentin dieser Beize ist, beträgt die Basizitätszahl meist um 2,00 herum. Dabei ist zu bemerken, daß eine Eisenbeize um so wirksamer ist, je basischer sie ist, daß der Basizität aber durch die notwendig verlangte Haltbarkeit Schranken gesetzt sind. Eine Beize von der erwähnten Basizität entspricht nun sowohl allen Anforderungen der Haltbarkeit als auch der Wirksamkeit bzw. Metallabgabe an die Faser. Die Basizität läßt sich allerdings in der Fabrikation noch wesentlich weiter treiben. So stellte Heermann<sup>1)</sup> fest, daß die Basizitätszahl durch direkte Alkalizugabe bis auf etwa 1,87<sup>2)</sup> heruntergedrückt werden kann, daß diese Beize weit wirksamer ist und sich auch unbenutzt leidlich hält. Durch Kontakt mit Faserstoffen, mechanischen Verunreinigungen usw. scheidet sich aber doch allzuleicht ein noch basischeres, unlösliches Salz aus, von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_5(\text{OH})_7(\text{SO}_4)_4$  und der Basizitätszahl 1,41–1,42, wodurch die Beize unbrauchbar wird.

Man kann demnach von einer gut gearbeiteten Eisenbeize die Basizitätszahl 2,00 und zugleich gute Haltbarkeit im Betriebe verlangen. Liechti und Suida gaben, allerdings vor sehr langer Zeit

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1904, 89.

<sup>2)</sup> Dieser Beize käme etwa die Formel zu:  $\text{Fe}_{15}(\text{OH})_{13}(\text{SO}_4)_{16}$ .

(1884), als normale Zusammensetzung einer Beize  $\text{Fe}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_5$ , Basizitätszahl ca. 2,2, an. Eine solche Beize muß heute aber schon als eine recht saure bezeichnet werden, und ihre Metallabgabe bei der primären Beizung der Seide beträgt nach Heermann<sup>1)</sup> etwa nur 60% gegenüber der normalbasischen Beize von der Basizitätszahl 2,00.

**Basizitätsbestimmung.** Das basisch schwefelsaure Eisenoxyd unterscheidet sich von vielen anderen sauer reagierenden Metallsalzen dadurch, daß beim Fällen der heißen wässerigen Lösung mit n. Alkali praktisch so gut wie gar keine Schwefelsäure mitgerissen wird und daß demnach durch direkte Titration die acide Schwefelsäure bestimmt werden kann. 5 cem der konzentrierten Eisenbeize werden genau gewogen, mit ca. 500–600 cem Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade erhitzt. Es tritt bei basischem Salz schnell Spaltung ein. Die heiße Lösung wird nun mit n. Lauge (Phenolphthalein) ohne zu filtrieren titriert. Das gefällte Eisenoxydhydrat wirkt nur insoweit hinderlich, als es den Endpunkt etwas verdeckt. Man läßt gegen Schluß der Titration von Zeit zu Zeit den Niederschlag einen Augenblick absitzen und beobachtet, ob die klare Flüssigkeitsschicht rosa gefärbt ist. Meist ist der Säuregehalt annähernd bekannt, so daß die Titration schnell beendet ist.

1 cem n. Alkali = 0,04903 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Das Gesamteisen wird durch Reduktion von 1 cem der schweren Originalbeize (oder 2 cem 30gräd. Beize), welche genau abgewogen wird, mit Zink und Titration mit  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung ermittelt.

1 cem  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung = 0,01118 g Fe.

Die Basizitätszahl wird durch Division des Schwefelsäuregehaltes (als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berechnet) durch den Eisengehalt (als metall. Eisen berechnet) erhalten.  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Fe} = \text{Basizitätszahl}$ .

Beispiel: 26,95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 12,86% Fe, Basizitätszahl: 2,09.

26,95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 13,45% Fe, Basizitätszahl: 2,00.

**Verunreinigungen.** Als spezifische Verunreinigungen kommen Eisenoxydulsalze und Salpetersäure vor, welche möglichst fehlen sollten, aber fast in jeder Eisenbeize vorkommen. Der Eisenoxydulgehalt wird direkt durch Chamäleontitration

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. 1904, 90.

einer größeren Menge Eisenbeize (etwa 10 g) nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure festgestellt. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung = 0,00559 g Fe bzw. 0,00719 g FeO, als Ferrosalz anwesend. Die meisten Eisenbeizen enthalten 0,2–0,3–0,4% FeO. Ein größerer Gehalt ist zu beanstanden. — Salpetersäure wird qualitativ nach einer der bekannten Methoden nachgewiesen. Quantitativ kann sie (nach Ausfällung des Eisens) nach der Ulsch'schen Methode, durch Titration mit Indigocarmin (s. Salpetersäure in Wasser) oder colorimetrisch bestimmt werden.

Technischer Versuch. Es werden beispielsweise mehrere Strähnchen Baumwolle à 10 g gut genetzt und zusammen mit Tamin, Sumach o. ä. behandelt, dann herausgenommen, abgewunden und nebeneinander in verdünnten Lösungen (5 cem in 250 cem Wasser gelöst) der zu prüfenden Muster, sowie eines Typs von bekannter Güte umgearbeitet. Nach 20–30 Minuten werden die Strähne gut gespült, getrocknet und auf Farbtiefe verglichen. — Wird die Beize für Seide gebraucht, so wird die Abgabe von Eisen an die Faser untersucht. Man beizt die entbastete Seide eine Stunde in einer 30° Bé starken Eisenbeize kalt, wäscht darauf gut in fließendem Wasser, reinigt mit 50° warmem Wasser, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 110° bis zur Konstanz und bestimmt den Aschengehalt. Je mehr Eisenoxyd eine Beize an die Seidenfaser abgibt, desto besser ist sie.

Anwendung. Hauptsächlich und in großem Maßstabe in der Seidenschwarzfärberei als Beize für Blauholz, als Untergrund für Berlinerblau und als Erschwerungsmittel, meist 30° Bé stark. Die Beize dient ferner zuweilen zur Nachbehandlung der Gerbsäuren für basische Farbstoffe an Stelle von Eisenvitriol und zur Herstellung von rostgelben Tönen, vielfach in Kombination mit Chromsalzen für die sog. „Khaki-Färbungen“.

#### **Eisenammoniakalum. Ferriammoniumsulfat.**

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ ; in 3–4 T. W. löslich.

Das Salz wird in einzelnen Fällen angewandt, wo ein neutrales Ferrisalz verlangt wird. Es kann von der Herstellung kleine Mengen Ferrosulfat und Salpetersäure einschließen und wurde früher beispielsweise als Wollansud für Blauholz und Alizarin-farbstoffe verwandt, ist aber durch die Chrombeizen fast völlig verdrängt worden.

**Eisenkalialaun. Ferrikaliumsulfat.**

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ ; in 5 T. k. W. löslich.

Sehr vereinzelt angewandt; ähnlich wie vorstehendes Salz.

**Eisenchlorid. Ferrichlorid.**

$\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} = 270,34$ ; zerfließlich.

Feste, gelbe Stücke oder konzentrierte Lösung. Es muß in Wasser klar löslich sein und nur Spuren Ferrochlorid (Prüfung mit Ferricyankalium) enthalten. Als Verunreinigungen kommen noch Kupfer, Zink und Mangan vor. Freie Salzsäure erkennt man an dem Salmiaknebel, der sich bei Annäherung von Ammoniak an die schwach erwärmte, konzentrierte Lösung bildet; freies Chlor und salpetrige Säure verursachen Blaufärbung von angefeuchtetem Jodzinkstärkepapier, das dicht über die erwärmte Lösung gehalten wird. Der Gehalt an  $\text{FeCl}_3$  bei  $17,5^\circ \text{C}$  stellt sich bei den verschiedenen spezifischen Gewichten wie folgt:

2%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	$\text{FeCl}_3$
1,015	1,073	1,154	1,257	1,362	1,487	1,632	sp. G.

Anwendung. Als Sauerstoffüberträger bei Anilinoxidationsschwarz von baumwollenen und halbseidenen Stückwaren, sowie für einzelne Spezialartikel (alkalische Eisen-Glycerinbeizen usw.).

**Eisennitrat. Ferrinitrat;**

**Ferrinitrosulfat. Salpeterschwefelsaures Eisenoxyd.**

Reines Ferrinitrat kommt kaum vor; die als solche in dem Handel befindlichen Lösungen von braunroter Farbe sind mehr oder weniger Salpetersäure haltende Ferrisulfatlösungen von sehr schwankender Zusammensetzung. Sie werden ebenso untersucht wie Ferrisulfatbeize. Der Salpetersäuregehalt wird am besten nach Entfernung des Eisens nach der Methode von Ulsch (s. S. 83) bestimmt.

Anwendung. Beschränkt, sonst ähnlich wie bei Ferrisulfat. Das Präparat hat keine Vorzüge vor der „Eisenbeize“, wohl aber Nachteile und ist teurer als diese. — Auch das Ferronitrat wird bisweilen für Rostgelb auf Baumwolle und Kaliblau auf Wolle benutzt.



**Essigsaures, holzessigsaures, holzsaures Eisen;  
Schwarzbeize<sup>1)</sup>.**

Diese Eisenoxydulbeize kommt als schwarzgrüne, stark nach Holzteer riechende Lösung in den Handel. Das reine essigsaure Eisen, das aber keinen Artikel der chemischen Großindustrie bildet, kann durch Umsetzung von Bleizucker mit Ferrosulfat erzeugt werden. Es heißt auch, da für Chamois empfohlen, „Chamoisbeize“. Der wichtigere Handelsartikel wird durch Sättigen von roher Holzessigsäure mit Eisenspänen gewonnen und in Stärke von meist 12–15° Bé, zuweilen auch 20–30° Bé, in den Handel gebracht. Letztere Konzentrationen enthalten mehr teerige Bestandteile, die sich zum Teil schon beim Verdünnen ausscheiden. Je länger die Ware verschlossen lagert, desto besser und teerfreier wird sie.

Die Prüfung des holzsauren Eisens erstreckt sich meist nur auf die Grädigkeit, Haltbarkeit in unverdünntem und verdünntem Zustande und auf die Wirksamkeit, welche durch einen technischen Versuch bestimmt wird. Man verlangt eine Beize, die gut abgelagert ist, also keinen Überschuß an ungelösten, teerigen Bestandteilen enthält, der in der zu beizenden Faser Flecken verursachen kann. Ein gewisser Teergehalt in gelöster Form ist hingegen notwendig, da er nicht nur die Oxydation der Beize im Bade hintanhält, sondern auch die Fixation der Beize auf der Faser erleichtert und der Beize ihre typischen Eigenschaften verleiht.

Über den Gehalt an Oxydsalzen gehen die Meinungen auseinander. So ist Witt beispielsweise der Ansicht, daß der Wert der Beize auf ihrem Gehalte an Eisenoxyduloxyd beruht. Dieser Meinung schließt man sich in der Praxis hingegen nicht an, sondern verlangt eine möglichst oxydfreie Ware. Das Eisenoxyd wird in bekannter Weise (nach dem Ansäuern) mit gelbem Blutlaugensalz nachgewiesen.

Als häufige Verunreinigung kam früher Eisenvitriol vor, welcher stets zu beanstanden und auf Verfälschung oder Betriebsmängel zurückzuführen ist. So enthält beispielsweise eine Ware beträchtliche Mengen Sulfat, die durch Umsetzung von Ferrosulfat mit holzsaurem Kalk hergestellt worden ist (5–6–7%

<sup>1)</sup> Nicht zu verwechseln mit basischem Ferrisulfat, das auch „Schwarzbeize“ genannt wird.

SO<sub>3</sub>). Zulässig sind nur Spuren von Schwefelsäure und anderen Mineralsäuren.

Kleine Mengen überschüssiger freier Säure lassen sich bei der starken Färbung der Beize schwer bestimmen. Eine nicht ganz einwandfreie Feststellung der Gesamtsäure läßt sich durch Titrieren und Kochen mit überschüssiger Normallauge und Rücktitration des Laugenüberschusses mit Normalsäure annähernd bestimmen; dabei muß die Beize aber sehr stark verdünnt werden. — Außerdem könnte die Gesamtessigsäure durch Destillation und Titration des Destillates festgestellt werden (s. S. 102).

Eine gute „gesunde“ Beize von 12–13° Bé mit reinem Wasser auf ca. das 250fache verdünnt und damit geschüttelt, soll allmählich eine schöne blaue Färbung geben, die langsam ins Grünliche umschlägt und undurchsichtig wird.

Die teerigen Bestandteile der Beize sind dieselben wie bei der rohen Holzessigsäure (s. S. 94).

Anwendung. Überall wo ein Eisenoxydsalz zur Herstellung dunkler bis schwarzer Töne verlangt wird, so z. B. in größtem Maßstabe in der Seidenfärberei für Blauschwarz; als Beize beim Färben und Drucken von Alizarinfarben und basischen Farbstoffen; in Verbindung mit Gerbstoff zum Schwärzen in der Baumwoll- und Halbwoolfärberei. — Das reine essigsäure Eisen dient zur Erzeugung heller Chamoistöne.

Volumen-Gewicht und Gehalt von holzsaurem Eisen (18° C).

°Bé	g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im l	°Bé	g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im l	°Bé	g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im l	°Bé	g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im l
15,0	80	11,7	60	8	40	4,3	20
14,1	75	10,7	55	7,1	35	3,4	15
13,2	70	9,9	50	6,1	30	2,4	10
12,4	65	9,0	45	5,2	25	1,4	5

## Zinkstaub und Zinkverbindungen.

### Bestimmung des Zinks.

a) Als Zinkoxyd, Carbonat, Nitrat, Acetat und Oxalat des Zinks gehen beim Glühen an der Luft quantitativ in Zinkoxyd über. Das Zinksulfat läßt sich so nicht bestimmen. Es

kann aber durch Fällung als Carbonat ausgeschieden und durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt werden. Die schwach saure (ammonsalzfreie) Zinklösung wird kalt mit Sodalösung bis zur beginnenden Trübung versetzt, zum Sieden erhitzt und nun unter Zusatz von Phenolphthalein mit Sodalösung bis zur deutlichen Rosafärbung titriert. Sämtliches Zink fällt alkalifrei als Carbonat aus.

b) Als Zinkoxyd nach Volhard. Chlorzink geht beim Kochen mit überschüssigem Mercurioxyd quantitativ in Zinkoxyd über. Die neutrale Zinkchloridlösung wird in gewogener Platinschale mit einem großen Überschuß von in Wasser aufgeschlämmt, gelbem Mercurioxyd versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockene Masse wird unter gutem Abzug erst gelinde erhitzt, dann kräftig geglüht und als Zinkoxyd ( $\text{ZnO}$ ) gewogen.

c) Als Zinksulfid. Zur Trennung des Zinks aus ammonsalzhaltigen Lösungen, von alkalischen Erden oder Alkalien wird das Zink mit Schwefelwasserstoff aus ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung als Sulfid gefällt, mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt und als Schwefelzink ( $\text{ZnS}$ ) gewogen.

d) Titration nach Schaffner. Die Methode beruht auf der Fällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung als  $\text{ZnS}$  durch eine Schwefelnatriumlösung von bekanntem Wirkungswerte, von der so lange zugesetzt wird, bis sich ein Überschuß davon durch einen Indicator zu erkennen gibt. Es ist dieses die umgekehrte Schwefelnatriumbestimmung (s. S. 155) mit bekannter Zinklösung. Störend wirken dabei Eisen, Kupfer, Blei, welche vorher entfernt werden müssen.

### **Zinkstaub.**

$\text{Zn} = 65,4$ ; wasserunlöslich.

Der Zinkstaub besteht aus einem Gemisch von fein verteiltem metallischen Zink und Zinkoxyd mit etwas Cadmium, Eisen, Blei, Arsen, mitgerissenen Erzpartikelehen und Kohle. Im Handel wird gewöhnlich ein Produkt mit einem garantierten Metallgehalt von 90% verlangt. Bei der technischen Untersuchung wird die reduzierende Wirkung des Zinks auf Chromsäure, Ferrisalze o. ä. bestimmt.

Von einem guten Zinkstaub wird ferner verlangt, daß es äußerst fein verteilt ist, weder sichtbare, noch beim Verreiben zwischen den Fingern fühlbare Körnchen enthält und sich gleichmäßig staubartig anfühlt. Über die Gleichmäßigkeit des Pulvers gibt eine mikroskopische Beschauung bei geringer Vergrößerung guten Aufschluß.

Gehaltsbestimmung. Drewsens Chromatmethode<sup>1)</sup> beruht auf dem Reduktionsprozeß:  $2\text{CrO}_3 + 6\text{H} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KHSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Vermittels des Zinks wird Chromsäure reduziert und der Überschuß der Chromsäure durch Ferrosalz zurückgemessen.

Durch Auflösen von 40 g reinen, geschmolzenen Chromkalis in 1 l wird die Chromat-Stammlösung hergestellt; die Ferrosulfatlösung wird durch Auflösen von etwa 200 g unverwitterten Salzes in 10proz. Schwefelsäure zu 1 l bereitet. Zur Feststellung des Verhältnisses beider Lösungen zueinander werden 20 ccm der Ferrosalzlösung genau abgemessen, einige ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser zugesetzt und mit der Bichromatlösung titriert, bis ein Tropfen der Eisenlösung mit einem Tropfen Ferrieyankaliumlösung auf einer Porzellanplatte keine blaue oder grünliche Färbung mehr erzeugt. Nach einer Vorprobe wird eine zweite Titration ausgeführt.

0,5 g Zinkstaub werden in ein Becherglas geschüttet, 50 ccm der Bichromatlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) zugesetzt, mehrfach umgerührt, nochmals 5 ccm derselben Schwefelsäure zugegeben und während  $\frac{1}{4}$  Stunde häufig umgerührt. Wenn alles bis auf einen kleinen erdigen Rest gelöst ist, setzt man 100 ccm Wasser, 10 ccm reine Schwefelsäure und 25 ccm der Ferrosulfatlösung hinzu, rührt um und läßt von der Eisenlösung aus der Bürette weitere Mengen von je 1 ccm so lange unter Umrühren zufließen, bis ein Tropfen der Lösung beim Tüpfeln mit Ferrieyankalium eine deutliche blaue Färbung gibt. Darauf wird mit der Bichromatlösung bis zum Verschwinden dieser Reaktion zurücktitriert. Man zieht von dem Gesamtverbrauche an Bichromatlösung die Anzahl ccm ab, welche dem zugesetzten Ferro-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1880, 50.

sulfat entsprechen, multipliziert das in den übrigbleibenden cem Bichromatlösung enthaltene Gewicht des  $K_2Cr_2O_7$  mit 0,6662 und findet so das in der angewandten Menge Zinkstaub enthaltene metallische Zink<sup>1)</sup>.

1 g verbrauchtes  $K_2Cr_2O_7 = 0,6662$  g metall. Zink.

In diesem Wirkungswert des Zinks sind andere reduzierend wirkende Metalle, Eisen und Cadmium, eingeschlossen; das Resultat ist also in Wirklichkeit stets etwas zu hoch.

Anwendung. Es dient zum Ansatz der Zinkküpe, zur Herstellung des Hydrosulfits, sowie als vorzügliches Ätzmittel in der Druckerei (Zinkstaub-Bisulfitätze).

### **Zinkvitriol, Zinksulfat.**

$ZnSO_4 + 7 H_2O = 287,57$ ; L. k. W. = 140 : 100, L. h. W. = 650 : 100.

Farblose Krystalle, welche äußerlich dem Bittersalz ähnlich sind und an trockener Luft verwittern. Eine häufiger vorkommende Verunreinigung ist Mangansulfat. Seltener kommen Sulfate von Eisen, Kupfer, Calcium und Magnesium vor. Ein Eisengehalt ist zu beanstanden: Die Ware darf weder mit gelbem noch mit rotem Blutlaugensalz Blaufärbung oder -Fällung erzeugen. Mangan scheidet sich mit Eisen beim Übersättigen der wässerigen Lösung mit Ammoniak beim Stehen an der Luft als Hydroxyd aus. Kupfer wird mittels Schwefelwasserstoffes aus der angesäuerten Lösung abgeschieden.

Anwendung. Es dient als Beschwerungsmittel für Baumwolle, als Zusatz zur Schlichte und Appreturmasse, als Ersatz des Brechweinsteins zum Fixieren des Tannins beim Färben mit basischen Farbstoffen, als Beize für Alizarinblau S, zum Nachbehandeln von Schwefelfarbstofffärbungen, als Zusatz zu den Brechweinstein-Reservagen im Kattundruck, zur Herstellung der Koechlinschen gemischten Beizen u. ä. Fixiersalz M (Höchst) ist eine Mischung von Zinksulfat, Cadmiumsulfat und Alaun und dient zum Nachbehandeln von Melanogenblau.

### **Chlorzink, Zinkchlorid.**

$ZnCl_2 = 136,3$ ; zerfließlich.

Das wasserfreie Chlorid ist eine durchscheinende, weißliche Masse vom sp. G. 2,75 (Zinkbutter) und stark ätzenden Eigen-

<sup>1)</sup> Nach Lunge-Pufahl, II. S. 323.

schaften. In den Handel kommt es in Form von Stücken, die man gewöhnlich nur auf ihre Löslichkeit in Wasser (Freisein von Oxychlorid) prüft. Die ebenfalls im Handel vorkommenden Lösungen prüft man auf freie Säure (Entfärbung von Ultramarinpapier) und auf ihr sp. G.

Sp. G. und Gehalt wässriger Lösungen bei 19,5° C (Krämer).

% ZnCl <sub>2</sub>	Sp. G.	% ZnCl <sub>2</sub>	Sp. G.	% ZnCl <sub>2</sub>	Sp. G.
5	1,045	25	1,238	45	1,488
10	1,091	30	1,291	50	1,566
15	1,137	35	1,352	55	1,650
20	1,186	40	1,420	60	1,740.

Anwendung. Als Zusatz zur Schlichte oder Appretur von Baumwolle. Das Chlorzink verleiht den Waren den gewünschten Grad von Fülle, Feuchtigkeit, Weichheit und zugleich Schwere. In einzelnen Fällen dient es als Beize (z. B. für Wasserblau) und kommt auch als Doppelsalz mit einigen Anilinfarbstoffen (Methylenblau) in den Handel. In der Lackfabrikation und Bleicherei von Papierstoff. Als konservierendes Mittel zur Appretmasse wird es in Mengen von etwa 5–10 g pro kg Masse zugesetzt.

#### **Zinkacetat, Essigsäures Zink.**

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 219,48$ ; leicht wasserlöslich.

Das Handelsprodukt stellt kleine, perlmutterglänzende Kristalle dar. Eine Lösung wird leicht durch Mischen von 8–10 T. Zinkvitriol und 4–5 T. essigsäuren Natrons in 100 T. Wasser erhalten. Man prüft das Handelsprodukt wie Zinkvitriol.

Anwendung. Als Ersatz des Brechweinsteins zum Fixieren der Gerbsäure und der Tanninfarben auf Baumwolle, in der Wollfärberei beim Färben mit Malachitgrün.

**Zinkbisulfit**,  $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$ , kommt als 20° Bé starke Lösung vor und findet vereinzelt im Baumwollruck für Alizarinblau Anwendung.

**Zinkhypochlorit**, auch „Varrentrappsches Bleichsalz“ genannt, kommt vereinzelt an Stelle anderer unterchlorigsaurer Salze zur Verwendung. Die Prüfung findet wie bei diesen statt.

**Zinknitrat**,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , bildet ein farbloses zerfließliches Salz und wird vereinzelt im Zeugdruck benützt.

*Zinkoxydnatrium*, *Natriumzinkat* wird durch Lösen von 0,5 kg Zinkoxyd in 1 kg 30 proz. Natronlauge und 10 l Wasser erhalten. Es wird nach Koechlin für einige gemischte Beizen benützt, z. B. für die Chrom-Natrium-Zinkatbeize, die Aluminium-Magnesium-Natrium-Zinkatbeize (für baumwollene Stückwaren).

*Milchsäures Zink*, *Zinklactat* ist als Baumwollbeize empfohlen worden.

*Ferrocyanzink* ist als Beize für basische Farbstoffe vorgeschlagen worden, wobei es zweckmäßig in der Faser selbst durch Ferrocyankalium und Zinkvitriol erzeugt wird.

*Zinkweiß*, *Schneeweiß*,  $\text{ZnO} = 81,4$ ; wasserunlöslich. Das Zinkweiß von blendend weißer Farbe wird auch Schneeweiß genannt, dasjenige mit geringem Stich ins Gelbliche — Zinkweiß. Die Produkte müssen locker, geruch- und geschmacklos sein. Sie sollen sich in Essigsäure leicht und ohne Rückstand lösen, und der in der Lösung durch Ätzkali bewirkte Niederschlag soll im Überschuß des Fällungsmittels vollkommen löslich sein. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium darf sich Zinkoxyd weder dunkel (Blei, Eisen) noch gelblich (Cadmium) färben. Es muß bei Luftabschluß aufbewahrt werden, da es sonst unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser körnig wird. Der Wassergehalt, der bei sehr niedriger Temperatur zu bestimmen ist, darf 2–3% nicht übersteigen. — Es kommen auch stark carbonathaltige Produkte in den Handel.

Anwendung. In der Appretur, im Zeug- und Ätzdruck als weißes Pigment.

## Kupferverbindungen.

### *Bestimmung des Kupfers.*

a) Gravimetrisch als Kupferoxyd. Die von organischer Substanz und Ammonsalzen freie Lösung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit Kalilauge versetzt, bis der Niederschlag dunkelbraun wird und die Lösung gegen Lackmuspapier schwach alkalisch reagiert. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet, äschert das Filter separat ein, glüht in einem Porzellantiegel erst gelinde, dann bei vollem Bunsenbrenner und wägt als  $\text{CuO}$ .

b) Als Kupfersulfür. Man erhitzt die (etwa 5 cem konz. Schwefelsäure pro 100 cem enthaltende) Lösung zum Sieden, leitet Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten ein und filtriert (am besten mit Platinkonus), wäscht mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, bis Methylorange im Filtrate keine Schwefelsäure anzeigt, saugt nun mit schwachem Druck ab und trocknet bei 90—100°. Alsdann wird der getrennte Niederschlag und das separat verbrannte Filter im Roseschen Tiegel mit reinem Schwefel im Wasserstoffstrom erst gelinde, dann bei vollem Teclubrenner erhitzt, wobei das Cuprisulfid in Cuprosulfid übergeht. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das braunschwarze bis schwarze  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

c) Als Kupferrhodanür. Die neutrale oder schwach schwefel- oder salzsaure Lösung versetzt man mit überschüssiger schwefliger Säure und hierauf tropfenweise mit Rhodanammonium in geringem Überschuß, wobei zuerst ein grünlicher (Rhodanid), dann rein weißer Niederschlag entsteht. Man läßt einige Stunden absetzen, filtriert durch ein bei 110—120° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht erst mit kaltem  $\text{SO}_2$ -haltigen Wasser, später mit reinem Wasser bis zur schwachen Rhodanreaktion (mit Ferrichlorid) des Filtrates, trocknet bei 110—120° C und wägt das  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ . S. a. u. Rhodanammonium S. 127.

d) Titrimetrisch nach Volhard. Silber, Quecksilber, Chlor, Brom, Jod, Cyan dürfen nicht zugegen sein und werden vorher abgeschieden. Das Prinzip der Methode besteht in der Ausfällung des Kupfers aus einer nahezu neutralen, heißen, mit  $\text{SO}_2$  gesättigten Lösung als Rhodanür (c) durch einen geringen Überschuß einer Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalte und dem Zurücktitrieren des Überschusses des Fällungsmittels in der Kälte (nach Zusatz von Ferrisulfat und Salpetersäure) mit einer Silbernitratlösung.

Die salpeter- oder schwefelsaure Lösung wird annähernd mit chlorfreier Soda oder Ätznatron neutralisiert, für je 0,5 g Cu etwa 50 cem gesättigte, wässrige, schweflige Säure zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit einem Überschuße einer auf Silber gestellten Rhodanammoniumlösung gefällt (der Silbertiter mit 0,5892 multipliziert, ergibt den Kupfertiter). Man nimmt die Fällung zweckmäßig in einem  $\frac{1}{2}$  l-Kolben vor, verdünnt bis zur Marke, läßt kurze Zeit stehen und filtriert einen aliquoten Teil durch ein



trockenes Filter. 100 cem des Filtrates werden darauf mit 5 cem kaltgesättigter Eisenalaunlösung und einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt und bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidfärbung mit auf Rhodanammoniumlösung gestellter Silberlösung titriert. Hieraus berechnet sich die zur Fällung des Kupfers gebrauchte Rhodanmenge und der Kupfergehalt der Substanz.

1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammonlösung = 0,00636 g Cu .

1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammonlösung = 0,010793 g Ag .

e) Colorimetrisch. Geringe Mengen und Verunreinigungen durch Kupfer werden colorimetrisch durch Vergleich mit einer bekannten Kupferlösung (etwa 1 mg Cu in 1 cem Lösung) nach Zusatz von Ammoniak ermittelt. Die Bedingungen, auch der Ammoniakgehalt, müssen, wie immer bei solchen Proben, für beide Lösungen gleiche sein.

### **Kupfervitriol, Kupfersulfat, Schwefelsaures Kupfer, Blaustein, Cyper.**

$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} = 249,74$ ; L. k. W. 40 : 100; L. h. W. = 203 : 100 .

Blaue, durchsichtige Krystalle, welche bei verschiedenen Temperaturen sehr verschieden leicht löslich sind. 100 T. Wasser lösen bei:

10°	20°	30°	50°	70°	90°	100°
37	42	49	66	95	156	203 T. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

Die Hauptverunreinigung des Salzes ist Ferrosulfat, seltener Zink- und Nickelsulfat; fast immer sind Spuren von Wismut, Arsen und Antimon vorhanden. Gewöhnlich wird nur auf Freisein von Eisen geprüft, indem man die wässrige Lösung mit Ammoniak übersättigt.

Spez. Gewicht und Gehalt der Lösungen bei 15° C.

1	5	10	15	20	25%	$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
1,007	1,033	1,069	1,114	1,152	1,193	Sp. G.

Anwendung. Der Kupfervitriol wird hauptsächlich bei Herstellung von Anilinschwarz verwendet. In neuerer Zeit spielt er eine ziemlich Rolle für das Nachkupfern (Echtermachen) vieler mit substantiven Farben auf Baumwolle und Wolle erzeugter Färbungen. Er wird theils allein, theils zusammen mit Chromkali angewendet. Eine solche Nachbehandlung bewirkt einerseits eine Erhöhung der Dekaturechtheit, andererseits besonders der Licht-

echtheit. Ferner dient er zum Nachkupfern von mit Schwefel-  
farbstoffen erzeugten Färbungen zusammen mit Chromkali; als  
Vor- oder Nachbeize bei Catechu- und Blauholzfärbungen, zum  
Abdunkeln und Nuancieren; in Verbindung mit Eisen- und Chrom-  
beizen, oder auch allein, beim Schwarzfärben der Wolle und Baum-  
wolle. Auch als Zusatz bei manchen Einbad-Färbeverfahren mit  
Blauholz und Anilinfarben. Zur Darstellung von Schwefelkupfer  
und anderen Kupferpräparaten, des Kupferoxydammoniaks als  
Lösungsmittel der Cellulose für die Paulysche Kunstseide. —  
Mit Eisenvitriol zusammenkrystallisiert als „Adlervitriol“ usw.  
(s. S. 237).

### Kupferchlorid.

$\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 170,53$ ; L. k. W. = 60 : 100; in h. W. = zer-  
fließlich.

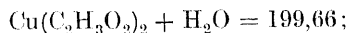
Dieses Salz kommt krystallisiert oder als konzentrierte Lösung  
(z. B. von 40° Bé) in den Handel. Die Hauptverunreinigungen  
sind Eisen, Schwefelsäure und Alkalisalze.

Sp. G. und Gehalt der Lösungen bei 17,5° C (Franz).

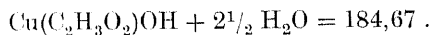
5	10	15	20	25	30	35	40%	$\text{CuCl}_2$	wasserfr.
1,045	1,092	1,157	1,222	1,292	1,362	1,445	1,528	Sp. G.	

Anwendung. Als Oxydationsmittel an Stelle von Kupfer-  
vitriol und Schwefelkupfer vielfach angewendet, so bei Anilin-  
schwarz, Catechubraun usw. Als Reserve unter Küpenblau. Bei  
Anilin- und Diphenylschwarzätzungen.

### Neutrales essigsäures Kupfer, Kupferacetat



### Basisch essigsäures Kupfer, Grünspan, Blauer Grünspan



Das neutrale Salz, welches auch „krystallisierter“ oder „de-  
stillierter“ Grünspan heißt, kommt in dunkel-blaugrünen Kry-  
stallen in den Handel, die leicht wasserlöslich, gewöhnlich sehr  
rein und nur durch geringe Spuren Eisen verunreinigt sind. Man  
prüft es auf seine Reinheit wie den Kupfervitriol.

Das basische Salz, der eigentliche oder „französische Grün-  
span“ bildet blaue Schuppen und Nadeln und ist wasserunlöslich.

Er soll sich in reiner verdünnter Salpetersäure klar und ohne Aufbrausen lösen. Seine wichtigste Verunreinigung ist ebenfalls Eisen.

Anwendung. Als Sauerstoffüberträger bei Anilinoxidations-schwarz und als Reserve unter Küpenblau benutzt. — Holzsaures Kupfer wird auch bisweilen für ordinäre Artikel angewendet.

### **Kupfernitrat, Salpetersaures Kupfer.**

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $+ 6 \text{H}_2\text{O}$ ; zerflüchlich.

Das zerflüchliche Salz ist meist stark verunreinigt durch Nitrate von Blei, Zink und Natrium, sowie Sulfate von Kupfer und Natrium. Die nicht absichtlich verunreinigte Ware enthält bis zu 7% an Verunreinigungen<sup>1)</sup>.

Anwendung. Es ist ein noch stärkeres Oxydationsmittel als das Chlorid, Sulfat und Acetat und kann für dieselben Zwecke der Oxydation (Anilinschwarz, Catechubraun) benützt werden; desgleichen auch als Reserve unter Küpenblau. Seine Anwendung ist wegen der Unreinheit und der Zerflüchlichkeit der Handelsware nur gering.

### **Schwefelkupfer, Kupfersulfid.**

$\text{CuS} = 95,66$ ; wasserunlöslich.

Das Schwefelkupfer kommt als Paste mit einem garantierten Gehalt in den Handel. Da es sich unter Sauerstoffaufnahme leicht zu Kupfersulfat oxydiert, muß es unter Wasser aufbewahrt werden. Bei der Prüfung des Handelspräparates kommt es außer auf den Gesamtkupfergehalt auf denjenigen an gelösten Kupfersalzen an. Man bevorzugt frische Ware mit möglichst wenig Kupfersulfat. Zur Selbstherstellung wird Kupfervitriol mit Natriumsulfhydrat gefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen.

Anwendung. Es wird als vorzüglicher Sauerstoffüberträger bei Anilinschwarz, Diphenylschwarz, beim Druck und beim Klotzen geschätzt und kann auch auf der Faser selbst erzeugt werden. Zur Herstellung werden 375 T. Kupfersulfat mit 390 T. Schwefelnatrium (krystallisiert) gefällt, gewaschen und auf 540 T. abgepreßt.

<sup>1)</sup> Lunge-Pufahl, II. S. 374.

**Rhodankupfer, Kupferrhodanür.**  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ , als weißer Teig im Handel befindlich, wird bisweilen zur Oxydation von Anilinschwarz an Stelle von Schwefelkupfer benutzt.

**Schwefelessigsäures Kupfer** von verschiedener Zusammensetzung wird gleichfalls als Mordant, Sauerstoffüberträger und Reserve benützt.

**Saures weinsäures Kupfer, chlorsaures Kupfer, chromsaures Kupfer** beanspruchen kein allgemeines Interesse.

## Bleiverbindungen.

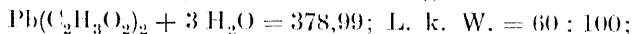
### *Bestimmung des Bleis.*

a) Gravimetrisch als Bleioxyd. Carbonat, Nitrat und Peroxyd des Bleis können durch Glühen über kleinem Flämmchen in bedecktem Porzellantiegel in Bleioxyd,  $\text{PbO}$ , übergeführt werden. Bei dem Nitrat, das leicht dekrepitiert, ist Vorsicht geboten.

b) Als Bleisulfat. Das Chlorid oder Nitrat des Bleis wird in einer Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, im Wasserbade eingedampft, über kleiner Flamme bis zum Entweichen von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen erhitzt und erkalten gelassen. Hierauf fügt man wenig Wasser zu, rührt um, läßt einige Stunden stehen, filtriert, wäscht bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, trocknet, verascht das Filter separat, vereinigt die Asche mit dem Niederschlag im gewogenen Porzellantiegel, glüht und führt etwaig entstandenes Blei durch einige Tropfen verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure wieder in Sulfat über, glüht schwach und wägt als  $\text{PbSO}_4$ . Liegt das Acetat des Bleis vor, so versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und dem doppelten Volumen Alkohol, filtriert nach einigen Stunden und verfährt wie oben.

$$1 \text{ g } \text{PbSO}_4 = 0,6829 \text{ g } \text{Pb}.$$

### **Bleizucker, Bleiacetat, Essigsäures Blei.**



$$\text{L. h. W.} = 200 : 100.$$

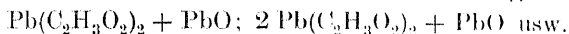
Dieses Salz ist wie alle wasserlöslichen Bleisalze giftig. Es verwittert an trockener Luft unter Abgabe von Wasser und Essigsäure und Aufnahme von Kohlensäure. Eine gute, frische Ware muß sich in Wasser klar lösen.

Holzsaures Blei, brauner Bleizucker wird aus rohem Holzeßig und Glätte hergestellt, ist schmutzig gelbbraun gefärbt und kommt im geschmolzenen Zustande mit einem brenzlichen Geruch in den Handel.

Der Essigsäuregehalt kann entweder durch Destillation oder einfacher nach Salomon bestimmt werden, indem man die Lösung mit titrierter Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalein stark alkalisch macht und den Überschuß mit gestellter Essigsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert. Aus der Differenz ergibt sich die an Blei gebundene Essigsäure. Bleießig wird zunächst mit titrierter Essigsäure angesäuert, Kalilauge im Überschuß zugesetzt und dann mit Essigsäure zurücktitriert.

Anwendung. Es dient zur Erzeugung von Chromgelb und Chromorange; ferner zur Herstellung von essigsäuren Salzen (Tonerde-, Zinn-, Chromacetat).

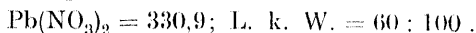
#### **Basisch essigsaures Blei, Bleießig.**



Das basische Salz wird erhalten durch Lösen von 1 T. Bleiglätte in 2–3 T. Bleizucker. Das Handelsprodukt wird wie Bleizucker geprüft. Die Lösung reagiert gegen Lackmuspapier alkalisch und ist nicht haltbar.

Anwendung. Für Chromgelb und Chromorange, sowie zur Darstellung basischer Acetate der Tonerde u. ä.

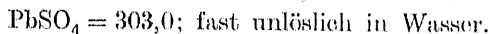
#### **Salpetersaures Blei, Bleinitrat.**



Farblose Krystalle, die selten nennenswert verunreinigt sind. Zur Prüfung auf Verunreinigungen führt man das Blei in Sulfat über und untersucht das Filtrat auf Kupfer, Eisen und Calcium.

Anwendung. Zur Erzeugung von Chromgelb und Chromorange, sowie zur Herstellung salpetersaurer Salze durch Wechselzersetzung mit Sulfaten. Vermittels Bleinitrats aufgedrucktes Chromorange kann beim Heißtrocknen Entzündung der Ware hervorrufen.

#### **Schwefelsaures Blei, Bleisulfat.**



Wasserhaltige Paste oder Pulver, rein weiß oder gelblich gefärbt. Für die meisten Zwecke ist nur die rein weiße Ware zu

gebrauchen. Die Untersuchung erstreckt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Bleigehaltes. Man löst eine Durchschnitsprobe von einigen g in einer heißen konzentrierten Lösung von Ammoniumacetat, filtriert und fällt aus der verdünnten Lösung mit Schwefelsäure reines Bleisulfat. Als Verunreinigungen und Zusätze kommen vor: Bariumsulfat und Gips.

Anwendung. Es spielt in der Herstellung von Indigoartikeln eine bedeutende Rolle, und zwar sowohl direkt zur Erzeugung eines schönen Weiß, als auch zur Herstellung von Gelb mittels Chromkalipassage.

**Chromsaures Blei, Bleichromat, Chromgelb**,  $\text{PbCrO}_4$ , kommt als Paste oder Pulver in den Handel und dient als Druckfarbe. Häufiger wird es auf der Faser selbst erzeugt.

**Basisch chromsaures Blei, Chromorange** kommt wie das vorige in Paste oder als Pulver vor und wird zu Druckzwecken benutzt. Auf der Faser wird es aus Chromgelb und Kalkmilch hergestellt.

**Überbleisaures Kali** ist zur Herstellung von Bleibister auf der Faser von Bonnet empfohlen worden.

**Bleisaures Natron, Natriumphambat**, ist gleichfalls von Bonnet als Mordant für Baumwolle, Untergrund für Anilinschwarz u. ä. vorgeschlagen worden.

**Bleisaurer Kalk, Calciumplumbat**,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , ist von Kälner als Oxydationsmittel beim Bleichprozeß mit Ferricyansalzen in Vorschlag gebracht worden.

## Zinnverbindungen.

### *Bestimmung des Zinns.*

Das Zinn kommt in der Oxydul- und in der Oxydform vor. Deshalb muß häufig nicht nur das Gesamtzinn, sondern auch die Oxydationsstufe des Zinns festgestellt werden.

a) Gravimetrisch als Zinnoxid bzw. Zinndioxyd ( $\text{SnO}_2$ ). Enthält die Lösung nur Zinn, und zwar in Form von Stannisalze (z. B. Chlorid), so versetzt man sie mit einigen Tropfen Methylorange und hierauf so lange mit Ammoniak, bis die rote Farbe ins Gelbe umschlägt. Zu der so neutralisierten

Lösung fügt man noch Ammonnitrat zu, verdünnt auf etwa 300 ccm, erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht mit heißem ammonitrathaltigem Wasser, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als  $\text{SnO}_2$ .

$$1 \text{ g } \text{SnO}_2 = 0,78808 \text{ g } \text{Sn}.$$

Ein Neutralisieren kann unterbleiben, wenn nicht viel überschüssige Säure vorhanden ist. Löwenthal versetzt erst mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung und dann mit Salpetersäure bis zur Rosafärbung des Methylorange, setzt noch Ammonnitrat zu, erhitzt längere Zeit zum Kochen und verfährt wie oben. Die Fällung in schwach saurer Lösung ist immer vorzuziehen, wenn außer Zinn noch Spuren anderer Salze (alkalische Erden, Eisen u. ä.) zugegen sind. Enthält die Lösung Stannosalz, so wird erst mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser oxydiert, das Brom weggekocht und wie oben verfahren (= Gesamtzinn).

Enthält die Lösung nichtflüchtige organische Säuren, so muß das Zinn als Sulfid abgeschieden werden (b).

b) Fällung als Zinnsulfid. In die stark verdünnte saure Lösung, gleichgültig ob das Zinn als Stanno- oder Stannisalz vorliegt, wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, stehen gelassen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist und filtriert. Nach dem Trocknen wird vorsichtig erhitzt, zuletzt bei vollem Teclubrenner oder vor dem Gebläse (nötigenfalls mit etwas Ammoncarbonat zur Entfernung der letzten Schwefelsäurereste) geglüht und als  $\text{SnO}_2$  gewogen = Gesamtzinn.

c) Titrimetrisch. Die titrimetrische Bestimmung beruht auf der Oxydation des Stannosalzes zu Stannisalz und kann sowohl für die Bestimmung des ersteren als auch des Gesamtzinns angewandt werden. Im ersteren Falle wird das vorliegende Präparat nach Lösung direkt titriert, im zweiten Falle wird das Gesamtzinn zuerst in Stannosalz übergeführt und dann titriert. Die Methode eignet sich besonders für unreine Präparate (Phosphorsäure usw.) und ergibt vorzügliche Resultate, die mit der gravimetrischen Bestimmung sehr gut übereinstimmen. Als oxydimetrische Titerflüssigkeit eignet sich am besten Eisenchlorid in stark salzsaurer Lösung (dann aber auch Chamäleon- und Jodlösung). Die Analyse eines Chlorzinns wird etwa so ausgeführt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Methode von Th. Goldschmidt, Chemische Fabrik und Zinnhütte in Essen a. R. Vgl. auch Chem.-Ztg. 1905, 179 und 1905, 276.

Eine 0,2–0,3 g Zinn enthaltende Menge Lösung wird mit etwas verdünnter Salzsäure und mit reinen Aluminiumspänen versetzt und etwa 20–30 Minuten kalt stehen gelassen; nach dieser Zeit muß noch ein geringer Überschuß an metallischem Aluminium vorhanden sein, andernfalls ist solches zuzufügen. Nun wird Kohlensäuregas in den Kolben eingeleitet, einige cem konzentrierter Salzsäure zugesetzt und das schwammig ausgeschiedene, metallische Zinn unter Erwärmen gelöst. Nach erfolgter Lösung läßt man im Kohlensäurestrom erkalten, setzt noch einige cem Salzsäure und 5–7 Tropfen eines Jodindicators, sowie Stärkelösung zu und titriert mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Wirkungswert bis zur bleibenden Blaufärbung der Flüssigkeit. Die Blaufärbung geht nicht momentan vor sich, sondern man muß einige Augenblicke warten, sobald die Titration sich dem Ende nähert. Aus dem Verbrauch an Eisenchloridlösung berechnet man den Gehalt an Zinn.  $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ .

Die Eisenchloridlösung wird durch Lösen von 27,5 g kristallisierten Eisenchlorids und 25 cem konzentrierter Salzsäure zu 975 cem bereitet und alsdann so eingestellt, daß 1 cem der Lösung 0,01 g Zinn entspricht (bei geringen Zinnmengen 0,001 g Zinn). Die Einstellung geschieht gegen chemisch reines Zinn. Es werden z. B. 0,4 g chemisch reines Zinn (bzw. von bekanntem Gehalt) abgewogen, mit Salzsäure im Kohlensäurestrom gelöst und wie bei der Analyse verfahren. Der Jodindicator besteht aus 100 g Jodwasserstoffsäure, 100 g Jodkalium und 100 cem Wasser<sup>1)</sup>. Zur Bindung des allmählich frei werdenden Jods können ein paar Aluminiumspäne zugesetzt werden. Man kommt indes zum gleichen Ziel, wenn man statt dieses Indicators einfach einen Jodkaliumkristall in die zu titrierende saure Lösung einbringt.

Die Titration mit Chamäleonlösung ergibt gegenüber den theoretischen etwas zu niedrige Werte. Die Einzelbestimmungen stimmen aber untereinander sehr scharf überein, und die Methode kann als einwandfrei gelten, wenn der Wirkungswert der Chamäleonlösung in gleicher Weise gegen reines Zinn festgestellt ist.

<sup>1)</sup> Ein Zusatz von Kupferjodür, wie er früher von Th. Goldschmidt empfohlen wurde, ist nicht nur zwecklos, sondern verursacht Fehler.



**Zinnsalz, Zinnchlorür.**

$\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 225,93$ ; L. k. W. = 271 : 100; in der Hitze zersetzlich.

Farblose Krystalle, denen meist noch etwas Mutterlauge anhaftet. Es enthält gewöhnlich nur die dem Zinn und der Salzsäure eigenen Verunreinigungen, ferner überschüssiges Wasser und überschüssige freie Salzsäure. Alte, abgelagerte Ware enthält oft Zinnoxchlorid ( $\text{SnOCl}_2$ ), welches beim Lösen in Alkohol oder wenig Wasser durch die dabei entstehende Trübung kenntlich ist. Als Verfälschungsmittel wurden früher in großem Umfange Bittersalz und Zinkvitriol verwandt, welche wegen ihres mit Zinnsalz gleichen Äußeren mit bloßem Auge nicht zu erkennen waren. Heute dürfte dieser absichtliche Zusatz wohl kaum vorkommen. Beim starken Verdünnen mit Wasser dissoziiert das Salz unter Bildung von Oxychlorür ( $\text{SnOHCl}$ ), das bei Säurezusatz (Salzsäure, Weinsäure) in Lösung geht.

Als Verunreinigungen kommen ferner folgende spezifischen Stoffe vor: Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Arsen.

Sulfate werden als Bariumsulfat in bekannter Weise nachgewiesen. Bittersalz und Zinkvitriol, sowie Zinnoxchlorid bleiben beim Lösen in absolutem Alkohol (fünffache Menge) ungelöst.

**Gehaltsbestimmung.** Es wird gewöhnlich ein Gesamtzinngesamtgehalt von 51/52% garantiert. Chemisch reines Zinnsalz enthält 52,68% Zinn, 31,39% Chlor und 15,93% Wasser. Einem Gehalt von 51/52% Zinn entspricht demnach ein Gehalt von 96,8–98,7%  $\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . In jüngster Zeit kommen Fabrikate in den Handel, die nahezu chemisch rein sind und 99/100% Zinnsalz enthalten. — Gesamtzinngesamtgehalt und Zinnchlorürgehalt werden nach besprochenen Methoden ermittelt. — Die Gesamtsäure bzw. das acide Chlor wird durch direkte Titration mit n. Alkali und Methylorange bestimmt. Das ausgeschiedene Zinnhydroxydul beeinflusst die Titration nicht. Für gewöhnlich unterbleibt die Säurebestimmung, und man begnügt sich mit der Feststellung des Zinnsalzgehaltes.

**Basizität.** Aus dem gefundenen Zinngehalt wird die zur Bildung des Chlorürs erforderliche Menge Chlor bzw. Salzsäure berechnet. Ein etwa gefundenes Mehr an Salzsäure entspricht freier Säure, ein Manko entspricht Zinnoxchlorür.

Anwendung. In der Druckerei zur Herstellung von Ätzartikeln auf Baumwolle und Wolle; in der Wollfärberei beim Färben mit Cochenille und Flavin; in der Seidenfärberei für Schwarz auf Cuite und Souple zusammen mit Gerbstoffen; ferner als Mordant neben Tonerdebeizen zur Erzielung lebhafter Farblacke im Baumwolldruck und in der Wollfärberei; in der Türkischrotfärberei; zum Nachbehandeln von Färbungen zwecks Erzielung echterer Färbungen und lebhafterer Nuancen; als Ausgangsmaterial für andere Zinnsalze.

### **Chlorzinn, Zinnchlorid, Pinke, Doppelchlorzinn.**

$\text{SnCl}_4$  bzw.  $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} + x \text{H}_2\text{O}$ .

Das Chlorzinn kommt als „Chlorzinn fest“, mit 5 Molekülen Wasser krystallisiert, „Chlorzinn flüssig“, 50–60° Bé stark, und neuerdings als „wasserfreies Chlorzinn“ in den Handel. Das feste Chlorzinn bildet eine krystallinische Salzmasse von weißer bis grau-gelblicher Farbe, das flüssige Chlorzinn ist eine wasserhelle bis gelblich gefärbte Flüssigkeit und das wasserfreie Chlorzinn eine wasserhelle, an der Luft stark rauchende, bei 115° siedende Flüssigkeit mit einem Zinngehalt von 45,4% Zinn und einem sp. G. von 2,26<sup>1)</sup>. Aus dem wasserfreien Produkt kann durch Wasserzusatz das feste und durch weiteren Wasserzusatz das flüssige Chlorzinn gewonnen werden.

Gehaltsbestimmung. Der Gesamtzinngesamtgehalt wird entweder gewichtsanalytisch als Zinnoxid (s. S. 255) oder titrimetrisch bestimmt (s. S. 256). Beide Methoden sind gleich genau, letztere ist in kürzerer Zeit ausführbar, wenn die Hilfslösungen vorrätig sind.

Die Gesamtsäure kann nach verschiedenen Prinzipien bestimmt werden. Die meist gebrauchten sind folgende zwei: a) Ca. 1 g flüssiges Chlorzinn (50–60°) wird in etwa 3–400 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine quantitative Spaltung in Zinnhydroxyd und Salzsäure stattfindet<sup>2)</sup>. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser bis zum

<sup>1)</sup> Es wird seit kurzem von Th. Goldschmidt in Essen nach dem D. R. P. 176 456 in nahezu chemisch reinem Zustande im großen hergestellt. Näheres hierüber s. Heermann, Wasserfreies Chlorzinn, Färber-Ztg. 1907, 34.

<sup>2)</sup> Sehr großer Salzsäureüberschuß, der in den technischen Produkten aber gar nicht vorkommt, hindert die quantitative Zersetzung.

Verschwenden der sauren Reaktion im Filtrate und titriert das Filtrat mit n. Alkali und Phenolphthalein. 1 cem n. Alkali = 0,03545 g acids Chlor bzw. 0,03646 g HCl. Diese Methode ist besonders da angebracht, wo zugleich eine Zinnbestimmung auszuführen ist, da der filtrierte Niederschlag zu einer solchen Verwendung finden kann. b) Mit dieser Methode übereinstimmende Werte liefert die direkte Titration des mit heißem Wasser zersetzten und abgekühlten Chlorzinns, wenn bestimmte Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden. Zu diesen gehört die Maßnahme, daß die Verdünnung etwa 1 : 500 betragen und daß nicht zu schnell titriert werden darf. Man benutzt als Alkali n. Natronlauge und als Indicator Methylorange (Phenolphthalein ist gänzlich unbrauchbar). Das Ende ist erreicht, wenn die Lösung dauernd gelb ist. Auch die direkte Titration ohne vorübergehende Zersetzung in der Hitze liefert gute Resultate, wenn die nötige Verdünnung vorhanden ist und das Zulaufenlassen des Alkalis so langsam geschieht, daß sich keine Klumpenfällung bildet, sondern eine ganz fein verteilte Ausfällung stattfindet. Man wägt eine 0,2–0,25 g Zinn entsprechende Menge Chlorzinn ab, verdünnt auf etwa 500 cem und titriert sehr langsam. c) Die früheren Methoden, welche darin bestanden, daß die Lösung des Chlorzinns mit wenig überschüssiger Soda gefällt und der Sodaüberschuß im Filtrate bestimmt wurde, sind umständlicher und weniger genau; sie sind deshalb meist verlassen.

Basizität. Aus dem gefundenen Zinn- und Chlorgehalt berechnet sich die Basizität der Ware. 119 T. Zinn brauchen 141,8 T. Chlor zur Bildung des neutralen Salzes  $\text{SnCl}_4$ , deren Basizitätszahl<sup>1)</sup>  $(145,83 : 119) = 1,225$  ist. Der gefundene Zinngehalt, mit 1,191 multipliziert, ergibt den zur Bildung des neutralen Salzes verlangten Chlorgehalt; mit 1,225 multipliziert, den berechneten Salzsäuregehalt. Mit dem gefundenen Chlorgehalt verglichen, ergibt sich ein Über- oder ein Unterschuß an acidem Chlor oder Salzsäure. Der gefundene Salzsäuregehalt, durch den gefundenen Zinngehalt dividiert, gibt die Basizitätszahl der Ware an. In der Regel wird ein Chlorzinn mit einem geringen Salzsäureüberschuß von der Basizitätszahl 1,24–1,26 verlangt, doch hängt dieses von der jeweiligen Arbeitsweise und dem Geschmack des Verbrauchers

<sup>1)</sup> s. S. 212.

ab. Bei einem Säureunterschub ist Zinnsalz oder Zinnoxchlorid als vorhanden anzunehmen.

Verunreinigungen. Zinnchlorür ist nachweisbar durch die Quecksilberchlorid-Reaktion, wobei die geringsten Spuren durch Fällung von Quecksilberchlorür erkannt werden. Quantitativ können größere Mengen durch Titration mit Eisenchloridlösung in salzsaurer Lösung bestimmt werden. Die Schädlichkeit des Zinnsalzes im Chlorzinn wird vielfach überschätzt<sup>1)</sup>; immerhin ist es mindestens als teurer Ballast anzusehen. Salpetersäure kann, von der Oxydation des Zinnsalzes stammend, vorhanden sein. Sie wird in bekannter Weise mit Eisenvitriol, Diphenylamin usw. identifiziert. Quantitativ kann sie nach Ulsch bestimmt werden, wobei auf einen etwaigen Gehalt an Ammonsalzen und Hydroxylamin Rücksicht zu nehmen ist (s. S. 83). Freies Chlor, salpetrige Säure, Ammonsalze, Blei, Eisenoxydul- und -oxydsalz werden in bekannter, bereits besprochener Weise nachgewiesen bzw. bestimmt. Unzulässig groß ist oft der Schwefelsäuregehalt. Derselbe verursacht leicht durch Gipsausscheidungen Betriebsstörungen. Gute Ware enthält Spuren in Mengen von 0,01–0,02%  $\text{SO}_3$ ; ein Gehalt von 0,03–0,04% dürfte in den meisten Fällen noch unbemerkt bleiben. Die Schwefelsäure rührt von unreiner zur Herstellung benutzter Salzsäure her; fehlt also in dem wasserfreien Chlorzinn. Alkalisalze, darunter vor allem Kochsalz, werden nachgewiesen und bestimmt, indem man ca. 1 g Chlorzinn durch heißes Wasser quantitativ zersetzt und filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, die freie Salzsäure durch wiederholtes Anfeuchten mit Wasser und Wiedereindampfen vollständig verjagt und der Rückstand als Ganzes gewogen oder in demselben das Chlor durch Silbertitration (s. S. 78), das Sulfat als Bariumsulfat usw. bestimmt. Das Kochsalz kann auch durch Differenz festgestellt werden, indem einerseits die Salzsäure acidimetrisch (*a*) und alsdann das Gesamtchlor durch Silbertitration ermittelt wird (*b*).  $b - a = \text{Kochsalz}$ ; doch ist diese Methode nur bei größerem Kochsalzgehalt ge-

<sup>1)</sup> Nach Privatmitteilungen von Herrn Dir. Prof. Dr. H. Lange wirkt Zinnsalz in Chlorzinn mit nachfolgender Gerbstoffpassage überhaupt nicht schädigend auf die Haltbarkeit der Seide ein; ohne nachfolgenden Gerbstoff wirkt es bei merklichen Mengen nachteilig.

nau. — Nach Heermann<sup>1)</sup> kann bereits 0,1% NaCl durch Fällen mit dem fünffachen Volumen alkoholischer Salzsäure in 58 bis 60grädiger und 0,2% Kochsalz in 50grädiger Ware nachgewiesen werden, wobei in einigen Minuten Kochsalzausscheidung stattfindet. Größere Mengen werden sofort gefällt. Es sind Chlorzinnpräparate im Handel, die 5% und mehr Kochsalz enthalten, während andererseits vollständig kochsalzfreie Ware fabriziert wird. Metazinnsäure, die sich besonders in alten Bädern der Färberei anreichert, wird als in überschüssiger Natronlauge unlöslicher Bestandteil<sup>2)</sup> erhalten oder mit Zinnsalz nachgewiesen. Hydroxylamin ist als stark reduzierender Körper (z. B. Kupfersalze) kenntlich. Seine Wirkung ist bislang nicht eingehend studiert worden, doch dürfte es in den praktisch vorkommenden geringen Mengen ganz ohne Bedeutung sein.

Von einem guten Chlorzinn kann nach dem heutigen Stand der Fabrikation verlangt werden, daß es frei von Salpetersäure, freiem Chlor, Zinnsalz, Metazinnsäure ist, daß es nur Spuren Schwefelsäure und Blei enthalte und daß der Eisengehalt nur gering sei. Der Alkalisalzgehalt (Kochsalzgehalt) soll nur Spuren betragen, oder dem Konsumenten als zu berücksichtigender Faktor bekannt sein. — Zu bemerken ist noch, daß das wasserfreie Chlorzinn bzw. das daraus hergestellte feste und flüssige Chlorzinn von etwaigen Verunreinigungen am ehesten Zinnchlorür und freies Chlor enthalten kann, während die übrigen aufgeführten Verunreinigungen höchstens spurenweise (vom zur Lösung benutzten Wasser, Apparaten usw.) auftreten können. Kalk und Phosphorsäure sind ständige Begleiter gebrauchter Betriebsbäder.

Anwendung. Im größten Maßstabe zum Erschweren der Seide. Es kommt meist also 28—32° Bé schwere Lösung zur Anwendung. Das primär fixierte Zinnoxydhydrat wird mit Soda, Natronphosphat, Gerbsäure o. ä. nachbehandelt. Basische Salze ziehen stärker auf die Faser als saure. Das sog. „Pinksalz“ ist das Chlorzinn-Chlorammonium-Doppelsalz und wurde vor Einführung des Chlorzinns in geringem Maße gebraucht. — Es dient ferner als Beize in der Baumwollfärberei zur Erzielung lebhafter

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 27.

<sup>2)</sup> Gebrauchte, kalkhaltige Bäder liefern mit überschüssiger Natronlauge gleichfalls Niederschläge. In solchen Fällen ist Vorsicht bei der Diagnose geboten. Bayerlein verwendet hier Arsenig-Salzsäure (s. S. 18).

Nuancen, in Verbindung mit Gerbstoffen für basische Farbstoffe, in Verbindung mit essigsaurer Tonerde; in der Wollfärberei mit oder ohne Alaun als Beize für Alizarinfarbstoffe; beim Färben mit Holzfarbstoffen.

Spez. Gew. reiner Chlorzinnlösungen (17,5°) (Heermann<sup>1)</sup>).

° Bé	% Sn	° Bé	% Sn	° Bé	% Sn	° Be	% Sn
65,7	29,45	57	25,38	48	21,29	28	12,23
65	29,12	56	24,93	47	20,83	27	11,79
64	28,64	55	24,47	46	20,38	26	11,35
63	28,17	54	24,02	34	14,90	25	10,91
62	27,70	53	23,56	33	14,45	20 <sup>2)</sup>	8,67
61	27,24	52	23,11	32	14,00	15	6,44
60	26,77	51	22,65	31	13,56	10	4,25
59	26,30	50	22,20	30	13,11	5	2,09
58	25,84	49	21,74	29	12,67	2,5	1,04

### Zinnsolutionen. Zinnbeizen.

Unter obigen Namen, sowie als „salpetersaures Zinn“, „Zinnkomposition“, „Physikbad“, „Scharlachkomposition“, „Rosiersalz“, „Zinnkrätze“ usw. kommen die verschiedensten Mischungen in den Handel. Sie bestehen im wesentlichen aus Zinnchlorür, Chlorzinn mit wechselnden Mengen von Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure und enthalten Verunreinigungen und Zusätze von Eisensalzen, Chlorzink, Kochsalz usw. Ihr Wert ist vielfach ein sehr problematischer und sie können meist durch rationellere Beizen ersetzt werden. Die Untersuchung derselben hätte festzustellen: den Gesamtzinngehalt, den Gehalt an Zinnoxidulsalz und Oxydsalz, die Gesamtsäure, den Gehalt an den einzelnen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure), Überschuß an Säuren, Verunreinigungen, wertlose Zusätze.

Anwendung. Nur noch beschränkt für einzelne Spezialitäten als Beize und Nuanciermittel. Als Erschwerungsmittel für Seide kommen sie nicht in Betracht.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 680.

<sup>2)</sup> Von 20° Bé ab sind die Gerlach'schen Zahlen, in metall. Zinn und ° Bé umgerechnet, angeführt.

**Zinnsaures Natron, Natriumstannat. Zinnsoda,  
Präpariersalz.**

$\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 267,15$ ; leicht wasserlöslich; 44,54% Zinn.

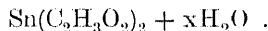
Farblose, leicht verwitternde Krystalle bzw. Krystallmassen. Unter der Einwirkung der Luftkohlensäure zersetzen sich die wässerigen Lösungen bald und scheiden Zinnoxid ab. Die Handelsware kommt mit einem Zinnoxidgehalt von 30–44% in den Handel. Sie ist mehr oder weniger durch Soda, Ätznatron, Kochsalz und Eisen verunreinigt und enthält bisweilen absichtliche (oft sehr große) Zusätze von Arsenat und Wolframat, die zu beanstanden sind; sie löst sich nie vollständig klar im Wasser.

Die Hauptanforderungen sind: möglichste Klarlöslichkeit, Eisenfreiheit und nicht zu großer Alkaliüberschuß.

Gehaltsbestimmung. Das Gesamtalkali wird durch direkte Titration mit Normalsäure und Methylorange bestimmt. — Zur Bestimmung des Zinns wird etwa 1 g des Präparates gelöst, mit Salzsäure versetzt, mit Aluminium reduziert und nach S. 256 mit Eisenchloridlösung titriert.

Anwendung. Als Beize in der Baumwollfärberei behufs Erzielung lebhafter Blau- und Rotnuancen; im Kattundruck und Wolldruck zum Präparieren. Die Fixierung des Zinnoxides wird durch ein nachfolgendes Bad von Säure oder schwefelsaurer Ton-erde bewirkt.

**Essigsäures Zinnoxidul, Stannoacetat.**



Das Präparat kommt als 20–21° Bé schwere, farblose Flüssigkeit in den Handel oder wird vom Verbraucher selbst durch Lösen von Zinnoxidulhydrat in Essigsäure oder durch Umsetzung von Zinnchlorür mit Bleizucker hergestellt. Die Lösung ist nicht haltbar. Vermittels Bleizucker hergestellte Lösung ist bleihaltig und für manche Zwecke ungeeignet, da viele Farben dadurch getrübt werden.

Anwendung. Als Ätzmittel im Zeugdruck für Baumwolle und Halbseide. Es besitzt dem Zinnsalz gegenüber den Vorzug, daß es die Faser weniger angreift.

**Oxalsäures Zinn, Mordant OX**,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Mordant kommt als 16° Bé schwere Lösung vor und findet in der Druckerei der Alizarinfarben Verwendung.

**Milchsaures Zinn**,  $26^{\circ}$  Bé, wird als konzentrierte Lösung von C. H. Boehringer Sohn in den Handel gebracht und findet für Alizarinrot Verwendung.

**Rhodanzinn**, ist gleichfalls für Alizarinfarbstoffe als Beize empfohlen worden.

**Zinnoxidulhydrat**,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , wird durch Fällung von Zinnchlorür mit Soda erhalten. Es kann als solches zu Ätzzwecken angewandt werden und dient als Ausgangsmaterial für Zinnoxidulsalze (Acetate usw.).

**Zinnoxidulnatron**,  $\text{Sn}(\text{ONa})_2$ , wird durch Lösen von frisch gefälltem Oxidulhydrat in kalter Natronlauge erhalten und kann als kräftiges, alkalisches Reduktionsmittel Verwendung finden.

## Antimonverbindungen.

### Bestimmung des Antimons.

a) Gravimetrisch als Trisulfid. In die kalte, schwachsaure Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, hierauf unter weiterer  $\text{H}_2\text{S}$ -Einleitung langsam zum Sieden erhitzt, die Flamme entfernt und absitzen gelassen. Man filtriert durch ein bei  $110^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  getrocknetes Filter, trocknet bei  $110$ – $120^{\circ}$  und wägt als Trisulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Genauere Resultate werden erhalten, wenn durch einen Goochtiegel filtriert wird, erst unter Einleiten von Kohlensäure bei  $100$ – $130^{\circ}$ , getrocknet und dann auf  $280$ – $300^{\circ}$  erhitzt wird, wobei etwaig beigemischter Schwefel entfernt und Pentasulfid in Trisulfid übergeführt wird.

b) Gravimetrisch als Tetroxyd. Das nach a) erhaltene Schwefelantimon wird mit starker Salpetersäure so lange behandelt, bis aller Schwefel oxydiert ist; der Säureüberschuß wird durch Abdampfen entfernt, die Schwefelsäure vorsichtig verjagt, der Rückstand im Porzellantiegel stark gegläht und als Tetroxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , gewogen.

c) Jodometrisch (Antimontrioxyd). Wie bei arseniger Säure, nur unter Zusatz von Seignettesalz. Die Reaktion verläuft:  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{J} + 2\text{Na}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{NaJ}$ . Bei Brechweinstein ist Weinsäurezusatz unnötig. Man versetzt eine wässrige Brechweinsteinlösung (8,3098 g Brechweinstein : 500 cem gelöst, 20 cem



abpipettiert) mit 20 ccm Natriumbicarbonatlösung (1 : 50), verdünnt auf 120 ccm, gibt dann etwas Stärkelösung zu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung auf Blau.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,0166195 g Brechweinstein (oder bei obiger Anwendung von 0,3324 g Brechweinstein = 5% Brechweinstein bzw. = 1,809% Antimon).

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,00721 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  = 0,00601 g Sb.

Liegen andere Antimonlösungen vor, z. B. eine saure Antimontrichloridlösung, so versetzt man sie mit Weinsäure, setzt hierauf einen Tropfen Phenolphthalein und Natronlauge bis zur Rotfärbung hinzu, entfärbt durch einen Tropfen Salzsäure, gibt auf 100 ccm 20 ccm Natriumbicarbonatlösung und titriert wie oben.

d) Jodometrisch (Antimonpentoxyd). Erhitzt man fünfwertige Antimonverbindungen in Bunsens Apparat (s. S. 179) mit Jodkalium und konzentrierter Salzsäure, so wird die Antimonensäure unter Abscheidung von Jod zu antimoniger Säure reduziert:  $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4 \text{HJ} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{J}_2$ . Das Jod destilliert über, wird in Jodkalium aufgefangen und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung titriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatl. = 0,008 007 g  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

e) Antimontrioxyd neben Antimonpentoxyd. Das Trioxyd wird nach c) jodometrisch gemessen (= Trioxyd). In einem besonderen Teile der Lösung reduziert man das Pentoxyd nach Ansäuern mit etwas Schwefelsäure und Zusatz von Jodkalium durch Kochen zu Trioxyd, entfärbt durch genauen Zusatz einer verdünnten wässrigen Lösung von schwefliger Säure, kühlt ab, neutralisiert usw. und titriert wie oben mit Jodlösung (= Gesamtantimon). Die Differenz beider Titrationsen entspricht dem Gehalt an Pentoxyd. Auch reine fünfwertige Antimonverbindungen können nach dieser Methode statt nach d) bestimmt werden<sup>1)</sup>.

### Antimonoxyd.

$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288,4$ .

Weißes Pulver; dient, in Glycerin und Natronlauge aufgelöst, als Zusatz zu der  $\beta$ -Naphtholpräparation, um das Braunwerden des naphtholierten Stoffes zu verhindern.

<sup>1)</sup> Methode von Gooch und Gruener, Lunge-Pufahl, II. S. 308.

**Brechweinstein, Antimonylkaliumtartrat, Weinsaures Antimonoxydkali.**

Dieses (wie alle wasserlöslichen Antimonverbindungen giftige) Salz kommt in feinen Krystallen, in Pulver oder in unregelmäßigen Stücken mit einem Gehalt von etwa 43% Antimonoxyd in den Handel. Chemisch reine Ware enthält 43,4% Antimonoxyd. Häufig findet man auch mit billigeren Antimonsalzen oder gänzlich wertlosen Stoffen verfälschte Sorten Brechweinstein. Zu den billigeren Surrogaten gehört das Oxalat und andere nachstehend erwähnte Antimonpräparate. Eine Verfälschung kann auch dann noch vorliegen, wenn der Antimongehalt normal ist, da manche Ersatzprodukte des Brechweinsteins einen höheren Antimongehalt besitzen, so z. B. das de Haënsche Antimonsalz mit 47%, das Antimonnatriumfluorid mit 66% Antimonoxyd. Das Produkt sei völlig eisenfrei.

Die Prüfung des Brechweinsteins hat vor allem den Gehalt an Antimonoxyd festzustellen, was am besten jodometrisch nach c) geschieht. Außerdem kann der Weinsäuregehalt kontrolliert werden. Zu diesem Zwecke wird das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat eingedampft und die darin befindliche Weinsäure nach S. 111 bestimmt.

Anwendung. Brechweinstein dient zur Befestigung der Gerbsäure beim Färben der Baumwolle mit basischen Farbstoffen. Der Verbrauch ist seit Einführung der substantiven Farbstoffe bedeutend zurückgegangen. Auch haben infolge des hohen Preises von Brechweinstein billigere Ersatzprodukte Fuß gefaßt. Zinksalze, die für denselben Zweck empfohlen worden sind, haben sich nicht bewährt. — Man verwendet auf fünf Teile guten Tannins etwa 2 T. Brechweinstein. — Der Natriumbrechweinstein,  $\text{Na}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 316$ , wird seltener gebraucht. Da er wesentlich leichter löslich ist, wird er zur Herstellung konzentrierter Lösungen (z. B. Brechweinsteinreserven) benützt.

Volumgewichte von Brechweinsteinlösungen bei 17,5°.

Sp. G.	% Brechw.	Sp. G.	% Brechw.	Sp. G.	% Brechw.
1,005	0,5	1,015	2,5	1,031	4,5
1,007	1,0	1,018	3,0	1,035	5,0
1,009	1,5	1,022	3,5	1,038	5,5
1,012	2,0	1,027	4,0	1,041	6,0.

**Brechweinstein-Ersatzmittel.**

Von den Ersatzmitteln des Brechweinsteins haben sich einige gut eingeführt. Die Fluoride wirken saurer als das Tartrat und in allen Fällen, wo diese Eigenschaft unerwünscht ist (Metallgefäße, im Kattundruck, Halbseidenfärberei u. ä.), sind sie möglichst zu vermeiden. Die oxalsäuren Verbindungen haben den Nachteil, daß sie mit hartem Wasser Niederschläge von oxalsaurem Kalk bilden. — Sämtliche Produkte sollen u. a. eisenfrei sein.

*Antimonkaliumoxalat*, „*Brechweinsteinersatz*“,  
„*Antimonoxalat*“.

$K_3Sb(C_2O_4)_3 + 6 H_2O$ ; leicht wasserlöslich; 23,7%  $Sb_2O_3$ .

Es dissoziiert in wässrigen Lösungen schneller als Brechweinstein und gibt sein Metall schneller an die Faser ab. Kalkhaltiges Wasser bereitet Schwierigkeiten. Nachdem es sich anfangs gut eingeführt hatte, mußte es später hinter die Doppelfluoride zurücktreten.

*Antimonnatriumoxalat*, 25,4%  $Sb_2O_3$ , befindet sich gleichfalls im Handel. Es korrespondiert mit dem vorhergehenden.

*Antimontrichlorid*,  $SbCl_3$ , kommt als krystallinische, butterartige Masse oder in Lösung, z. B. 34° B $\acute{e}$  stark, vor. Mit Wasser tritt Zersetzung in Oxychlorid und Salzsäure ein. Durch Salzsäure-, Weinsäure-, Kochsalz-, Chlormagnesium-Zusatz kann die Trübung der Bäder hintangehalten werden. Das Produkt hat sich wegen der stark sauren und ätzenden Eigenschaften nicht bewährt.

*Antimontrifluorid*,  $SbF_3$ , zersetzt sich an der Luft unter Verlust von Flußsäure. Die Lösungen greifen Metall und Glas an und sind deshalb für den allgemeinen Gebrauch untauglich. Das Salz dient zur Herstellung der Doppelfluoride.

*Antimonfluorid-Ammonsulfat*, „*Antimonsalz*“, *de Haën's Antimonsalz*,  $SbF_3 + (NH_4)_2SO_4$ ; 47%  $Sb_2O_3$ . Dieses von de Haën in den Handel gebrachte Doppelsalz bildet luftbeständige Krystalle, von denen sich 140 T. in 100 T. Wasser lösen. Die Lösungen sind haltbar, stark sauer und greifen Metall und Glas an. Scheurer empfiehlt, einer Lösung von 400 g Antimonsalz in 100 l Wasser einen Zusatz von 200 g Krystallsoda zu geben und das Bad bei 50° C anzuwenden.

**Antimon-Natriumfluorid, Doppelantimonfluorid, „Patentsalz“.**  $\text{SbF}_3 + \text{NaF}$ , 66%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Dieses von R. Koepp & Co. in Östreich im Rheingau in den Handel gebrachte Produkt ist ebenfalls krystallinisch, leicht wasserlöslich, schwach sauer, Metall und Glas angreifend. Auch diesem Salz wird zweckmäßig so viel Soda vor dem Gebrauch zugesetzt, daß eben noch das Bad klar bleibt (ca. 25% Krystallsoda vom Gewicht des Salzes). 100 T. kalten Wassers lösen 63 T., 100 T. kochenden Wassers 166 T. Patentsalz. — Das Salz, das schwefelsäurefrei sein soll, kommt sehr rein in den Handel und hat sich gut eingebürgert.

**Antimon-Ammoniumfluorid, „Patentsalz“.**  $\text{SbF}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ . Es ist dem vorstehenden sehr ähnlich, aber nicht so rein darstellbar. Sein theoretischer Gehalt an Antimonoxyd ist 67,3%; nach Kilmeyer enthält es aber nur 63%, ferner 33% Fluor und 3% Ammoniak.

**„Antimonin“, Natrium-Calcium-Antimonlactat.** Von C. H. Boehringer Sohn in Niederingelheim nach dem D. R. P. 98939 mit einem Gehalt von 15%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  hergestellt. Es ist krystallinisch, hygroscopisch und soll in schwach saurer Lösung, unter Zusatz von 2 l Essigsäure auf 1000 l Flotte gebraucht werden. Das Produkt wird ziemlich viel angewendet, besonders wo ein saures Antimonbad nicht angebracht ist, so z. B. in Halbwoll- und Halbseidenfärbereien bei den Zweibadfärbungen. Es gestattet ferner eine vorzügliche Ausnützung von etwa 75–90%, so daß es wohl als allgemein anwendbares und bestes Ersatzmittel des Brechweinsteins anzusehen ist. Auf 5% Tannin sollen nur 2½% Antimonin kommen.

Wertverhältnis der Antimonverbindungen zu einander. Man wäre geneigt anzunehmen, daß die Beizkraft der Antimonsalze in direktem Verhältnis zu ihrem Antimongehalt steht. Das ist aber nicht der Fall, da die Ausnützung bzw. die Abgabe der Beize an die Faser von der Dissoziation, Basizität und sonstigen Bedingungen abhängt. So fand z. B. Noelting, daß das Antimonoxalat mit 25%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dieselbe Wirksamkeit zeigte wie Brechweinstein mit 43%; Düring<sup>1)</sup> und andere stellten fest, daß Antimonin mit 15%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  annähernd denselben Wirkungswert hat wie Brechweinstein. Bei der Beurteilung dieser Körper

1) Färber-Ztg. 1900, 319.

kommt es also, sobald es sich um verschiedene Verbindungen handelt, auf den praktischen Wirkungswert an. Infolgedessen haben die nachstehend folgenden Vergleiche der Brechweinsteinersatzmittel nach ihrem Antimon Gehalt nur sehr beschränktes Interesse. 100 T. Brechweinstein entsprechen ihrem Antimon Gehalt nach annähernd 181 T. „Antimonoxalat“, 170 T. Natrium-Antimonoxalat, 91 T. „Antimonsalz“, 65 T. Natrium-„Patentsalz“, 68 T. Ammonium-„Patentsalz“, 286 T. Antimonin.

## Seltener angewandte Metallsalze.

**Manganchlorür**,  $\text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 197,9$ ; L. k. W. = 150 zu 100; L. h. W. = 650 : 100. Kommt außer in wasserhaltiger Form auch noch wasserfrei als geschmolzene hellbräunliche Masse vor, die eine rosenrote wässrige Lösung liefert. Es ist meist mit Calciumchlorid verunreinigt, das weniger schadet als ein etwaiger Eisengehalt. Das Salz findet beschränkte Anwendung zur Herstellung von Manganbister, beim Drucken einiger Modelfarben u. ä.

**Mangansulfat**,  $\text{MnSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} = 241,1$ ; leicht wasserlöslich. Bildet wie das Chlorür blaßrote Krystalle und dient denselben Zwecken wie dieses. Außerdem ist es von Gardner zum Beizen der Wolle für Alizarinfarben empfohlen worden; danach beizt man mit 4–6% ohne weitere Zusätze.

**Manganacetat** wird durch Umsetzung des Sulfats mit Bleizucker gewonnen und kann für Manganbister Verwendung finden.

**Nickelsulfat**,  $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} = 280,8$ . Grüne, wasserlösliche Krystalle, die als Beize für Holzfarben und Beizenfarbstoffe vorgeschlagen worden sind und zur Darstellung von Nickelacetat Verwendung finden.

**Nickelammonsulfat**,  $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , dient denselben Zwecken; von Liechti und Ulrich als Beize für Alizarinblau S empfohlen.

**Nickelammonchlorid**,  $\text{NiCl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ , dem vorstehenden Salz ähnlich.

**Nickelacetat**,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , bildet grüne Krystalle und wird als Lösung von 10° Bé gehandelt. Es wird gegenüber den vorstehenden Nickelsalzen mit Vorteil zum Druck von Alizarin-

blau auf Baumwolle verwendet; ist auch als Beize für Nitrosfarbstoffe verwendbar. Die Nickelsalze, die durch Ansieden von Wolle ohne weitere Zusätze fixiert werden, liefern brauchbare, aber zu teure Wollbeizen.

*Kobalttrinitriol* und *Kobaltacetat* können an Stelle der entsprechenden Nickelsalze Verwendung finden.

*Cadmiumsulfat*,  $\text{CdSO}_4 + 2\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O} = 256,4$ , ist zum Nachbehandeln von Melanogenblau empfohlen worden. Es dient auch zur Erzeugung von Schwefelcadmium (innerhalb oder außerhalb der Faser), das ein wasserunlösliches gelbes Pigment bildet.

*Uransulfat*,  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ ; *Urannitrat*,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ; *Uranacetat*,  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Uransalze sind giftig. Sie sind als Wollbeize, zur Erzeugung von Urangelb und Uranbraun empfohlen worden.

*Molybdänsaures Ammoniak* liefert nach Knecht mit einigen Beizenfarbstoffen Lacke, die echter sind als die entsprechenden Chromlacke. Es kann auch zur Erzeugung des Molybdänblaus auf der Faser dienen (Schmidt, D. R. P. 68 417).

*Titansalze*. Titansalze sind vor etwa 20 Jahren versuchsweise in der Färberei verwendet worden (Barnes). Später nahm die Firma Peter Spence & Sons in Manchester die Fabrikation in die Hand, welche auf Grund weiterer Arbeiten von E. Knecht, Lamb, Dreher u. a. weiter gefördert wurde. Sie haben keine allgemeine Verwendung gefunden. Die wichtigsten Salze und Verwendungsarten sind folgende.

*Titanchlorür*, *Titantrichlorid*,  $\text{TiCl}_3$ , wirkt stark reduzierend, zwanzigmal so stark wie Zinnsalz. Es kann deshalb zum Ätzen von Baumwollfärbungen Verwendung finden, besonders bei Farbstoffen, wo Zinnsalz nicht weißätzt (Chrysophenin u. a.); ferner zum Abziehen von Farbstoffen von der Faser und zu titrimetrischen Reduktionen. Die Darstellung ist E. Knecht und Spence in England patentiert worden (E. P. 9847, 1901). Es hat gegenüber Zinnsalz noch den Vorzug, daß das auf der Faser zurückbleibende Titan schwefelwasserstoffecht ist und daß die Faser bei den geringeren Mengen anzuwendenden Materials weniger geschwächt wird. Der Reduktionsprozeß verläuft:  $\text{TiCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

=  $\text{TiH}_2\text{O}_3 + 3 \text{HCl} + \text{H}$ . Die Faser kann durch Zugabe von Rhodansalz, Formiat o. ä. geschützt werden. Durch das Hydro-sulfit ist das Titanchlorür zurückgedrängt worden<sup>1)</sup>. Der Gehalt kann durch die Reduktionskraft bestimmt werden.

**Titansulfat**,  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , kann für dieselben Zwecke verwendet werden. Zu bemerken ist, daß fixiertes Titan bei Nachbehandlung mit Gerbsäure gelbes Titantannat liefert, was für die meisten Färbungen hinderlich ist.

**Titanchlorid**,  $\text{TiCl}_4$ , kann unter Zusatz des vierfachen Gewichts an Weinstein zum Ansieden der Wolle als Beize Verwendung finden.

**Oxalsäure Salze**. Unter ihnen sind Titanammoniumoxalat und Titankaliumoxalat zu nennen (auch das oxalsäure Titan-oxyd). Dieselben können als Baumwollbeize zum Fixieren des Tannins an Stelle von Antimon benützt werden. Die Tannin-Titanbeize läßt sich nicht nur als fixiertes Tannin mit basischen Farbstoffen überfärben, sondern das fixierte Titan-oxyd kann auch als Beize für Beizenfarbstoffe dienen, wie dies Dreher<sup>2)</sup> in der Lederfärberei versucht hat. Ferner kann der gelbe Grund, der von sehr großer Wasch- und Kochechtheit ist, nach Vorschlag Erbens<sup>3)</sup> für echtes basisches Rot und Grün praktisch in Betracht gezogen werden.

**Titansäure** macht Textilstoffe in höherem Maße unbrennlich als Tonerde, Wolframsäure u. a.

**Titanlactat**, als „Corichrom“ im Handel, wird speziell in der Lederfärberei verwandt.

**Seltene Erdmetalle**, speziell Cerosalze, Didymsalze und Lanthansalze sind verschiedentlich für die Anilinschwarzfärberei (Cerbisulfat als Sauerstoffüberträger), in Form der Superoxyde als färbende Pigmente (Cer-, Praseodym-, Didym-, Lanthan-superoxyde) und als Beizen für Holz- und Alizarinfarbstoffe versuchsweise verwendet worden<sup>4)</sup>. — Cerchlorid ist speziell von den Farbwerken Höchst zur Oxydation des Diphenylschwarz auf der Faser empfohlen worden.

<sup>1)</sup> Näheres: Journ. Soc. Dy. Col. 1902, 259.

<sup>2)</sup> Färber-Ztg. 1902, 293. Dortselbst näheres über vierwertiges Titan als Beize.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1906, 145.

<sup>4)</sup> Näheres s. Wagner und Müller, Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 1903, 290.

## Verschiedene Verbindungen.

### Wasserstoffsuperoxyd, Hydroperoxyd.

$\text{H}_2\text{O}_2 = 34,016$ ; mit Wasser in jedem Verhältniß mischbar.

Das Wasserstoffsuperoxyd für technische Zwecke kommt meist als wasserhelle, 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  haltende Lösung in den Handel. Der Gehalt wird bisweilen auch in Vol. % Sauerstoff angegeben. Da 1 cem 3proz. Ware ca. 10 Vol. Sauerstoff entwickelt, entsprechen 3 Gew. % = 10 Vol. %.

Der Wert des Präparates hängt zunächst von dem Gehalt an Superoxyd ab; ferner kommen in Frage: Verunreinigungen und Haltbarkeit. Chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd für analytische Zwecke wird von E. Merck unter dem Schutznamen „Perhydrol“ (30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) hergestellt.

Gehaltsbestimmung. Ca. 2–3 g der 3proz. Handelslösung werden zu 300–400 cem verdünnt, mit 30 cem verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt und langsam mit  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung bis zur dauernden Rosafärbung titriert.

1 cem  $\frac{1}{5}$ -n. Chamäleonlösung = 0,0034 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,0016 g aktiver O.

(1 g Sauerstoff bei 0° und 760 mm = 697,5 cem).

Verunreinigungen. Die Handelsware ist stets schwach sauer und enthält etwas freie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Ist die Ware neutral, oder enthält sie gar Spuren Alkali, so ist sie einem schnellen Verderb ausgesetzt und kann gelegentlich bei fest verschlossenen Flaschen zu Explosionen führen. Der Säureüberschuß als solcher schadet nichts, da er vor dem Gebrauch entfernt wird. Weitere spezifische Verunreinigungen sind: Mineralische Salze wie Kochsalz, Chlormagnesium, Natriumsulfat, Barium-, Tonerdeverbindungen, welche direkt oder im Abdampfückstand als Gesamtückstand bestimmt werden können. Nach Sisley<sup>1)</sup> enthält käufliche Ware mitunter Oxal-

<sup>1)</sup> Rev. gén. des matières colorantes, 1901, 209; 1904, 164.



säure und Flußsäure; letztere kommt in dem aus Natriumsuperoxyd dargestellten Produkt vor. Wenn man das Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniak neutralisiert, einen Überschuß von Essigsäure und dann Chlorcalcium zusetzt, so fällt weder Calciumphosphat, noch Calciumsuperoxyd, sondern gegebenenfalls nur Calciumoxalat und Calciumfluorid aus. Das Oxalat kann durch Lösen in verdünnter Säure mit Chamäleon titriert werden, das Fluorid nach Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure durch die entstehenden Flußsäuredämpfe identifiziert werden. Das Oxalat geht beim Glühen in Carbonat über, das in Essigsäure löslich ist; das Fluorid ist glühbeständig und unlöslich in Essigsäure.

Ist Oxalsäure vorhanden, so ist die Chamäleontitration nicht einwandfrei, und es empfiehlt sich, jodometrisch zu kontrollieren:

**Jodometrische Bestimmung:** 1–2 g Handelsware werden mit ca. 20 cem verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und überschüssigem Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod nach 5–10 Minuten mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung und Stärke auf Entfärbung titriert.

1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung  $\equiv$  0,0017 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,0008 g O.

**Haltbarkeit.** Von einer guten Ware kann verlangt werden, daß sie in etwa 14 Tagen, bei Zimmertemperatur und zerstreutem Tageslicht gelagert, um höchstens 0,01–0,02% (absol. Gehalt) zurückgeht, während Produkte im Handel sind, die in dieser Zeit 0,1% und mehr einbüßen. Je reiner die Ware ist, desto besser hält sie sich; je mehr Verunreinigungen sie gelöst enthält und besonders auch durch mechanische Fremdkörper (Stücke Kork, Stroh, Sand usw.) verunreinigt ist, desto schneller zersetzt sie sich. Ebenso fördert das Licht, besonders direktes Sonnenlicht und Wärme die Zersetzung; man lagert das Präparat deshalb tunlichst an einem kühlen und dunklen Ort gut verschlossen. Zusätze von 1 g Naphthalin oder 20 g Alkohol oder Äther pro l erhöhen die Haltbarkeit. Ebenso wirken viele andere Stoffe: Borsäure, Phenol, Thymol, Menthol, Campher,  $\beta$ -Naphthol, Glycerin, Chlorzink, Formalin usw. Nach Heinrici<sup>1)</sup> wirken schon sehr geringe Mengen (0,2–1 g : 1000) von Acetamid, Acetanilid, Phenacetin, Benzylarnstoff, Succinimid u. a. überraschend günstig auf die Haltbarkeit ein.

<sup>1)</sup> Frz. Pat. 356 880, 1905. Zeitschr. f. Farben-Industrie 1906, 335.

Anwendung. Ideales aber ziemlich teures Bleichmittel. Es hinterläßt keinerlei Rückstände und ist keiner Faser schädlich. Hauptsächlich angewandt für Seide, Schappe, Tussah, ganz- und halbseidene Gewebe, zusammen mit Wasserglas, Ammoniak, Borax, Magnesia (nach H. Koechlin) o. a. Alkalien, kalt bis kochend. Es hält dem Natriumsuperoxyd meist dort überall stand, wo keine großen Frachtkosten das Produkt verteuern. Seine Verwendung ist einfacher, sicherer und gefahrloser als die des Natriumsuperoxydes. Ferner wird es zum Entwickeln von Immedialblau auf der Faser gebraucht.

### Glycerin.

$C_3H_5(OH)_3 = 92,06$ ; mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Das Glycerin kommt in sehr verschiedenen Konzentrationen und Reinheitsgraden in den Handel. Das Rohglycerin wird als Saponifikationsrohglycerin, als Destillationsrohglycerin und Seifenrohglycerin (Laugenrohglycerin) unterschieden; die daraus durch Destillation gewonnene Ware heißt Destillations- oder Dynamitglycerin und das absolut reine — chemisch reines Glycerin. Die spezifischen Verunreinigungen der einzelnen Marken sind sehr verschieden, ebenso der Glyceringehalt bei einem und demselben spezifischen Gewicht. Die Farbe der Glycerine schwankt zwischen farblos, hellgelb, gelb, bräunlich und braun; desgleichen variieren Geruch und Geschmack. Die Textilindustrie verwendet meist destillierte Ware.

Verunreinigungen. Einige g der Probe werden in einer Platinschale im Trockenschrank langsam auf  $160^\circ$  erhitzt; von Zeit zu Zeit werden einige Tropfen Wasser zugesetzt. Nach erreichter Gewichtskonstanz wird der Rückstand als Summe von Asche und organischer Substanz erhalten. Man glüht und stellt den Aschengehalt fest; die Differenz beider Wägungen entspricht der organischen Substanz.

Säure. 10 cem der Probe werden verdünnt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali (Phenolphthalein) bis zur Rötung titriert. Destilliertes Glycerin soll fast säurefrei sein.

**Glycerinbestimmung.** a) Aräometrisch darf nur ein reines Glycerin bestimmt werden. Es ist darauf zu achten, daß die Ware frei von Luftblasen ist, was am einfachsten durch Erwärmen des Glycerins in einer verkorkten Flasche erreicht wird.

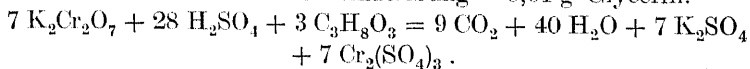
Im Handel kommen Glycerine von 24, 26, 28, 30 und 31° Bé vor. Chemisch reines 100proz. Glycerin hat das sp. G. 1,265.

b) Differenzmethode. Das Glycerin wird 8–10 Stunden auf 100° erhitzt und nach erhaltener Gewichtskonstanz der Verlust als Wasser in Rechnung gebracht. Eine andere Probe wird wie oben auf Verunreinigungen geprüft (Rückstand bei 160°). Nach Abzug von Wasser und Rückstand wird das „Reinglycerin“ erhalten.

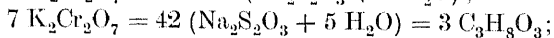
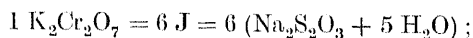
c) Bichromatmethode (Hegner-Steinfels). Steinfels<sup>1)</sup> modifizierte die ursprüngliche Hegnorsche Bichromatmethode dahin, daß er die Endtitration mit Zuhilfenahme der Tüpfelprobe ausschaltete. Die neue Modifikation, welche ursprünglich für Laugenglycerin und Seifensiederlauge ausprobiert wurde, ist auch für reines Glycerin geeignet und hat bei Nachprüfungen von verschiedenen Seiten<sup>1)</sup> Übereinstimmung mit der Acetmethode ergeben. Während Hegner den Überschuß des Bichromates mit einem Überschuß von Ferroammonsulfat reduziert und den Überschuß des letzteren schließlich mit verdünnter Bichromatlösung unter Ferricyanidtüpfelung zurücktitriert, mißt Steinfels den Bichromatüberschuß jodometrisch zurück. Es kommen folgende Lösungen zur Anwendung. 1.  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung, die mittels Jod oder nach Volhard gegen Bichromat von bekanntem Gehalt genau gestellt ist. 2. Hegnorsche Oxydationslösung, die 74,638 g chemisch reines  $K_2Cr_2O_7$  und 150 cem konzentrierte Schwefelsäure im l gelöst enthält. 1 cem dieser Lösung entspricht 0,01 g Glycerin. — Etwa 2 g Glycerin werden zu 100 cem verdünnt. Von dieser Lösung werden 10 cem in einen 250 cem-Erlenmeyerkolben pipettiert, 25 cem der obigen Chromat-Schwefelsäurelösung zugesetzt und weitere 50 cem verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) nachgegeben. Man stülpt ein umgekehrtes Bechergläschen auf den Kolben, erhitzt 2 Stunden auf kochendem Wasserbade und füllt nach dem Erkalten zu 500 cem auf. Dann wirft man in ein  $\frac{3}{4}$  l Becherglas 2 g festes Jodkalium, löst es in 25 cem Salzsäure (1 : 4), läßt genau 25 cem der im Meßkolben befindlichen Flüssigkeit zufließen, verdünnt mit Wasser auf etwa  $\frac{1}{2}$  l und titriert in bekannter Weise mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz von Stärkelösung.

<sup>1)</sup> s. Der Seifenfabrikant 1905, 1265; 1906, 946, 973, 1003.

1 cem verbrauchter Chromatlösung = 0,01 g Glycerin.



2061,5 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oxydieren 276,2 g Glycerin, wenn also 1 cem Chromatlösung genau 0,01 g Glycerin oxydieren soll, so müssen 74,638 g chemisch reines  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  im 1 gelöst sein.



oder 1 Gramm-Molekül Glycerin (92,06) entspr. =  $\frac{42}{3}$  Thiosulfat = 3476,2 g Thiosulfat; bzw. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat entspr. = 0,00065757 g Glycerin.

d) Acetonmethode (Shukoff und Schestakoff<sup>1)</sup>). Eine etwa 1 g Reinglycerin haltende Probe von mindestens 40 % Glyceringehalt (andernfalls wird bis zur Syrupdicke eingedampft) wird schwach pottaschealkalisch gemacht, mit 20 g geglühtem und gepulvertem Natriumsulfat vermischt und in einer Papierhülle im Soxhlet-Apparat mit trockenem Aceton 4—6 Stunden lang extrahiert. Der Extraktionsapparat und die Kölbchen müssen mit geschliffenen Glasstöpseln versehen sein, da Aceton Gummi und Kork angreift. Dann wird das Aceton abdestilliert, das zurückbleibende Reinglycerin im Luftbade bis zur Konstanz getrocknet (etwa 4 Stunden), nach Shukoff und Schestakoff bei 75—80°, nach Angaben der Dynamitfabrik Schlebusch<sup>2)</sup> bei 90—95° und schließlich gewogen (= Reinglycerin). Die Resultate stimmen mit der Hehnerschen und der Acetonmethode recht gut überein.

Anwendung. Als Appreturmittel zur Erzielung eines weichen, geschmeidigen und etwas feuchten Griffes; zugleich zwecks Gewichtsvermehrung infolge des Festhaltens größerer Feuchtigkeitsmengen. Zur Bereitung der alkalischen Chrom- und Eisenbeize; im Wolldruck; in der Avivage seidener und halbseidener Faserstoffe; zum Lösen einzelner Farbstoffe; zum Netzen gewisser Gewebe.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 294.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1656.

Spez. Gewichte wässriger Lösungen chemisch reinen Glycerins (Strohmer).

Glycerin	Sp. G. bei 17,5° C, Wasser bei 17,5° C = 1	Glycerin	Sp. G. bei 17,5° C, Wasser bei 17,5° C = 1	Glycerin	Sp. G. bei 17,5° C, Wasser bei 17,5° C = 1
Proz.		Proz.		Proz.	
100	1,262	83	1,218	66	1,170
99	1,259	82	1,215	65	1,167
98	1,257	81	1,213	64	1,163
97	1,254	80	1,210	63	1,160
96	1,252	79	1,207	62	1,157
95	1,249	78	1,204	61	1,154
94	1,246	77	1,202	60	1,151
93	1,244	76	1,199	59	1,149
92	1,241	75	1,196	58	1,146
91	1,239	74	1,193	57	1,144
90	1,236	73	1,190	56	1,142
89	1,233	72	1,188	55	1,140
88	1,231	71	1,185	54	1,137
87	1,228	70	1,182	53	1,135
86	1,226	69	1,179	52	1,133
85	1,223	68	1,176	51	1,130
84	1,220	67	1,173	50	1,128

### Anilinöl und Anilinsalz.

$C_6H_5NH_2 = 93,06$ ;  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl = 129,52$ .

Man unterscheidet bei den technischen Anilinölen zwischen Blauanilin und Rotanilin. Das Blauanilin, in der Färberei schlechtweg Anilin genannt, ist ein nahezu chemisch reines Anilin, während das Rotanilin meist aus annähernd gleichen Mengen Anilin, Orthotoluidin und Paratoluidin besteht und in der Anilinschwarzfärberei nur vereinzelt angewandt werden dürfte.

*Prüfung des Anilins* (Blauanilins). Das reine Anilin hat bei 15° ein spez. G. von 1,0265—1,0267. 10 cem des Öls sollen mit 50 cem Wasser und 40 cem Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Verunreinigungen wie Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffe bleiben dabei ungelöst und können durch Ausschütteln mit Äther isoliert werden. Als weitere Verunreinigung kommt Schwefel vor, das durch Kochen des Öls am Rückflußkühler in Schwefelwasserstoff übergeführt wird. — Wasser über 0,3% wird nachgewiesen, indem man 100 cem Öl destilliert, die

ersten 10 cem mit 1 cem gesättigter Kochsalzlösung versetzt, schüttelt und eventuelle Volumenzunahme der wässerigen Schicht konstatiert.

(Gehaltsbestimmung. a) Durch fraktionierte Destillation. 100 cem Öl werden der Destillation unterworfen und das bei langsamer Destillation (25–30 Minuten) von Grad zu Grad übergehende Destillat in einem graduirten Zylinder aufgefangen. Es sollen 80% des Öles innerhalb  $1\frac{1}{2}^{\circ}$  übergehen, und etwa 96% innerhalb  $1-2^{\circ}$ . Die Siedetemperatur liegt je nach dem Barometerstand zwischen  $181-183^{\circ}$ . Von Rotanilin wird verlangt, daß es zwischen  $182$  und  $198^{\circ}$  ziemlich vollständig übergeht und ein sp. G. von  $1,006-1,009$  hat.

b) Diazotierungsmethode und

c) Bromierungsmethode s. u. Anilinsalz.

*Prüfung des Anilinsalzes.* Das salzsaure Anilin stellt große, meist etwas grau bis grünlich gefärbte Blätter oder Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei  $196,5^{\circ}$  schmelzen. Die wässrige Lösung soll klar sein, Safrasinpapier nicht entfärben und mit Chlorbariumlösung nicht oder kaum getrübt werden. Freies Anilin weist man mit völlig säurefreier Kupfersulfatlösung nach, welche durch die geringste Menge freien Öls grünlichbraun wird, während Chlorhydrat diese Färbung nicht hervorruft. Die Feuchtigkeit wird durch Trocknen von ca. 5 g Salz bis zur Gewichtskonstanz (24–48 Stunden) im Exsiccator ermittelt. Der Gewichtsverlust soll 1% nicht übersteigen. Das mittels Ammoniak aus der wässerigen Lösung abgeschiedene und mit gepulvertem Natriumhydroxyd getrocknete Anilin soll wie „Blauanilin“ destillieren. Um die freie Säure zu ermitteln, wird eine Lösung von 5 g des Salzes in 10 cem Wasser mit 5 Tropfen einer Krystallviolettlösung (1 : 1000) versetzt und mit einer genau gleich zubereiteten Lösung eines reinen Salzes verglichen; nun titriert man mit  $\frac{1}{10}$  proz. wässriger Anilinlösung, bis die Färbung beider Lösungen gleich ist (Liebmann und Studer). — Gesamtsäure. Eine gewogene Menge des Salzes wird in Wasser gelöst, Phenolphthaleinlösung zugesetzt und mit n. Natronlauge bis zur schwachen Rotfärbung titriert.

Anilingehalt. a) Nach dem Ölvolumen. Noetting bestimmt den Gehalt des Salzes an Gesamtöl annähernd, indem er in einem graduirten Glasstöpselzylinder von 200 cem Kapazität

20 g Anilinsalz (in 40 ccm heißen Wassers gelöst) mit 7 g Ätznatron (in 20 ccm Wasser) und 30 g Kochsalz versetzt, gut umschüttelt, abkühlen läßt, auf 200 ccm auffüllt und das Volumen des abgeschiedenen Öles abliest. Die Anzahl ccm Öl, mit 5,13 multipliziert, ergibt den Gehalt an Anilinöl in Gewichtsprozenten.

b) Diazotierungsmethode. Man löst eine gewogene Menge Anilinsalz oder Öl in verdünnter Salzsäure, kühlt die Lösung mit Eis und läßt Natriumnitritlösung von bekanntem Gehalt einfließen, bis beim Tüpfeln Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Der Moment ist maßgebend, wo beim Auftropfen die Reaktion sofort eintritt. Die Stärkelösung muß stets frisch sein. Die Nitritlösung (ca. 23 g im l Wasser) wird in gleicher Weise gegen chemisch reines Anilinchlorhydrat gestellt.

c) Bromierungsmethode nach Reinhardt-Schaposchnikoff<sup>1)</sup>. Reinhardts Methode hat die Bromierung der Amine in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Kaliumbromat zur Grundlage. Das Anilin geht dabei in Tribromanilin, die Toluidine in Dibromtoluidine über. Die Bromierungslauge, welche aus 490 g Brom, 336 g Kalihydrat (100%) und 1 l Wasser nach 2-3stündigem mäßigen Kochen auf 9 l verdünnt wird, ersetzt Schaposchnikoff durch das gleichmäßigere Kaliumbromat. Er verwendet durch Umkrystallisieren gereinigtes käufliches Kaliumbromat, von dem er 8 g im l (ungefähr  $\frac{1}{7}$ -normal) löst. Zur Titerstellung wird (chemisch reines Anilin oder Toluidin, oder noch besser) Jod angewandt:  $\text{KBrO}_3 + 6 \text{HBr} + 6 \text{KJ} = 3 \text{J}_2 + 7 \text{KBr} + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Man versetzt 25 ccm der  $\text{KBrO}_3$ -Lösung mit 5 g Jodkalium und 3 ccm 25proz. Bromwasserstoffsäure. Das ausgeschiedene Jod wird mit bekannter Thiosulfatlösung titriert. Diese Titerstellung deckt sich aufs genaueste mit derjenigen vermittelt Anilin. In den zur Analyse dienenden Reaktionen entsprechen drei Moleküle Jod = 1 Molekül Kaliumbromat = 1 Molekül Anilin =  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Toluidin.

1 g J = 0,22083 g  $\text{KBrO}_3$  = 0,12231 g Anilin = 0,14061 g Toluidin.

Zur Ausführung der Titration werden etwa 5 g Anilin in der 60fachen Menge (300 g) 25proz. Bromwasserstoffsäure gelöst und zu

<sup>1)</sup> Reinhardt, Chem.-Ztg. 1893, 413; Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 89; Schaposchnikoff und Sachnovsky, Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1903, 7. Lunge-Gnehm, III. S. 898. Dasselbst: Bestimmung von Toluidin neben Anilin usw.

500 ccm mit Wasser aufgefüllt. Diese 1proz. Lösung wird mit der Kaliumbromatlösung titriert. Das Ende der Titration wird nach Reinhardt mit Jodkaliumstärkepapier erkannt. Nach Schaposchnikoff ist die Anwendung desselben nicht nötig. Bei der vollendeten Bromierung wird die oberhalb des Bromurniederschlages stehende Flüssigkeit ganz klar und nimmt von dem geringsten Überschuß an Kaliumbromat eine leicht sichtbare gelbliche Färbung an. Diese Färbung zeigt das Ende der Reaktion sehr scharf an. Größere Mengen Toluidin beeinträchtigen die scharfe Endreaktion etwas. — Die Methode liefert auf  $\pm 0,3\%$  genaue Resultate.

Anwendung. In ausgedehntem Maße zur Erzeugung von Anilinschwarz auf der Faser durch Färben und Druck (Direkt-schwarz, Oxydationsschwarz, Dampfschwarz<sup>1)</sup> usw.). Außer dem Anilinöl und Anilinchlorhydrat werden in geringerem Maße auch andere Salze verwandt, Anilinfluorid, Anilintartrat u. a. m.

### Formaldehyd, Formalin, Formol.



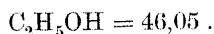
Das technische Produkt stellt eine 35–40proz. wässrige Lösung dar. Als Verunreinigungen kommen vor: Freie Säure (bisweilen bis zu 0,2% Ameisensäure), Salz- und Schwefelsäure, Schwermetalle (zuweilen bis zu 0,01% Kupferoxyd), anorganische Salze (im Verdampfdruckstande nachweisbar), Methylalkohol.

Gehaltsbestimmung. Von sehr zahlreichen Methoden sei nur folgende technische Bestimmung erwähnt. Ca. 4 g Substanz werden zu 1 l verdünnt, 25 ccm mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung versetzt und mit reiner Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Nach 10 Minuten säuert man mit Salzsäure an und titriert das unverbrauchte Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung zurück.  $254 \text{ Jod} = 30 \text{ Formaldehyd}$  oder  $1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. Jodlösung} = 0,0015 \text{ g CH}_2\text{O}$ .

Anwendung. Beschränkt, zum Unlöslichmachen von Eiweißstoffen, des Seidenbastes, zum Konservieren von Lösungen, von Appret (zwecks Vermeidung von Schimmelpilzen auf Geweben). In der Fabrikation der Formaldehyd-Sulfoxylate.

<sup>1)</sup> Näheres bei: Noelting und Lehne, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck, 2. Aufl. 1904.



**Alkohol, Weingeist, Spiritus.**

Der Gehalt des Alkohols wird nur durch das sp. G., aräometrisch oder pyknometrisch, am einfachsten vermittels des Alkoholometers, bestimmt. Der Gehalt wird offiziell in Gew. %, bisweilen in Vol. % angegeben. Die Hauptverunreinigungen sind Wasser und Denaturierungsmittel, mitunter auch geringe Mengen Säure und Wasserbadrückstand. Er wird zum Lösen einiger wasserunlöslicher Farbstoffe angewandt (spritlöslicher Nigrosine, Induline, Wasserblaus), zur Beförderung der Fasernetzung u. ä.

*Methylalkohol, Holzgeist*,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wird vereinzelt für Lösungszwecke angewandt.

*Äther, Äthyläther*, wird vereinzelt als Lösungs- und Fleckmittel benutzt.

*Benzin, Petroleumbenzin, Petroläther, Ligroin*, bildet ein Gemisch niederer und höherer Kohlenwasserstoffe. Der Wert desselben wird nach dem sp. G. (0,7 – 0,75), der fraktionierten Destillation und dem bei Wasserbadtemperatur nicht überdestillierenden Anteil bestimmt. Ferner wird Wert auf möglichste Geruchlosigkeit und wasserhelle Farbe gelegt. Er findet ausgedehnte Anwendung in der Appretur, Putzerei, Trockenwäscherei usw., weniger als Zusatz zu stark schäumenden Druckfarben.

*Chloroform* und *Schwefelkohlenstoff* finden ebenfalls Anwendung zum Reinigen, Entfetten, Entschweißen und werden meist nach Probedestillation und Rückstand beurteilt.

*Tetrachlorkohlenstoff*, „Tetra“, „Benzinoform“. Der Siedeintervall bei einer guten Ware darf 1° nicht übersteigen; außerdem darf kein wägbarer Rückstand zurückbleiben. Als Verunreinigung kommen in der gewöhnlichen Marke Schwefelverbindungen vor; die Marke „Tetrachlorkohlenstoff schwefelfrei“ darf beim Vermischen mit Alkohol, Silbernitrat und Anilin keine Schwarzfärbung zeigen. Ein Nachteil des Tetra ist, daß es ähnlich wie Chloroform anästhesierend auf die damit beschäftigten Arbeiter wirken kann. Es sind einzelne Unfälle dieser Art beobachtet worden.

*Acetin* bildet ein Gemenge von Mono-, Di- und Triacetin (Glycerin-Essigsäureester) mit freier Essigsäure. Beim Dämpfen findet Spaltung in Essigsäure und Glycerin statt. Es ist ein gutes Lösungsmittel für schwerlösliche Farbstoffe, wie Induline u. ä.

*Solutionsäther*, ein hochprozentiges Diäthylamin (Siedepunkt  $57^{\circ}\text{C}$ ), ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Beizenfarbstoffe.

*Terpentin*, eine farblose Flüssigkeit vom sp. G. 0,68—0,89, wird zum Entfernen von Ölflecken und zum Verhindern des Schäumens in Druckfarben, auch als Sauerstoffüberträger benutzt.

## Gerbstoffe.

Die Gerbstoffe finden sich in den verschiedensten Teilen bestimmter Pflanzen: in den Blättern, im Stengel, in der Rinde, in den Früchten, im Holz, in krankhaften Auswüchsen. Die für die Färberei wichtigsten Gerbstoffträger mit ihren annähernden, aber nicht feststehenden Gerbstoffgehalten sind etwa folgende:

Chinesische und japanische Galläpfel . . . . .	70—80%	Gerbsäure,
Aleppo- und Levante-Galläpfel . . . . .	55—60%	„
(Ungarische, italienische, französische, deutsche Eichengalläpfel sind noch viel ärmer an Gerbstoff)		
Knoppere (österreichische Galläpfel) . . . . .	25—35%	Gerbsäure,
Sizilianischer Sumach . . . . .	15—25%	„
(Sumach von Malaga 15%, — Virginia 10%, — Carolina 5%)		
Sumach-Extrakt 30° Bé . . . . .	25—30%	Gerbsäure,
Myrobalanen gemahlen . . . . .	30—40%	„
Wallonen, Valonien (Ackerdoppen) . . . . .	25—35%	„
Divi-Divi, Libi-Divi . . . . .	30—35%	„
Eichenrinde (jung) . . . . .	15—20%	„
Quebrachoholz . . . . .	15—20%	„
Catechu in Block (Blockgambier) . . . . .	30—40%	„
Catechu in Würfeln (Würfelgambier) . . . . .	45—50%	„

Die allen diesen und anderen Gerbstoffträgern zugrunde liegenden Gerbstoffe sind vielfach gänzlich verschiedene. Auch besitzen wir heute über die meisten Gerbstoffe nur sehr geringe Kenntnis. Der aus den Gallen erhaltene Gerbstoff ist die sog. Gallusgerbsäure, Digallussäure oder das Tannin. Denselben Gerbstoff mit mehr oder weniger Ellagengerbsäure enthält auch der Sumach, die Myrobalanen, Dividivi u. a. m. Die in vielen Gerbstoffen (besonders Sumach, aber auch Tannin) enthaltene Gallussäure wirkt teilweise auch gerbend oder schwelend, ist aber im allgemeinen nicht begehrt und wird als wertloses oder minderwertigeres Nebenprodukt betrachtet.

*Qualitative Gerbstoffunterscheidungen.* Es kommt vielfach nicht nur auf den Gehalt an Gesamtgerbstoff, sondern auch auf die Natur des Gerbstoffes an. Ein wissenschaftliches System der Trennung existiert nicht, da die Gerbstoffe selbst noch nicht genügend erforscht sind. Soweit bekannt, sind sie sämtlich Abkömmlinge des zweiwertigen Phenols Pyrocatechin oder des dreiwertigen Pyrogallol, während einige außerdem noch Phloroglucin enthalten. Sie sind durch eine Reihe gemeinschaftlicher Reaktionen charakterisiert: Sie fällen Gelatine und verwandte Körper aus ihren Lösungen aus, sie gerben tierische Haut, geben mit Eisenoxysalzen schwarze Fällungen, mit anderen Metallen unlösliche Salze usw. Andererseits reagieren die Gerbstoffe auf gewisse Reagenzien verschieden; solche Reaktionen dienen zum Nachweis der einzelnen Gerbstoffarten. H. Procter<sup>1)</sup> stellte bereits vor längerer Zeit solche Unterscheidungsreaktionen auf, welche auch heute noch Geltung besitzen.

1. Einprozentige Eisenaunlösung liefert mit Pyrocatechin und Protocatechusäure dunkelgrüne Färbungen, während Pyrogallol und Gallussäure blauschwarze Färbungen erzeugen.

2. Bromwasser ist ein Reagens auf Pyrocatechin-Gerbstoffe. Es färbt alle diejenigen Gerbstoffe, welche mit Eisenaun grünschwarze Färbungen geben und auch viele, welche blau- oder violett-schwarze Färbungen erzeugen (die auch Pyrocatechin enthalten). Es färbt nicht die ausgesprochenen Pyrogallol-Gerbstoffe, mit Ausnahme einiger, die Ellagsäure bilden (z. B. Eichenrinde).

Danach kann man die Gerbstoffe in drei große Gruppen einteilen:

I. diejenigen, die mit 2. einen Niederschlag und mit 1. eine grünschwarze Färbung geben = Pyrocatechin-Gerbstoffe;

II. diejenigen, die mit 2. einen Niederschlag, mit 1. eine blau- oder violett-schwarze Färbung geben = gemischte oder unbestimmte Gerbstoffe;

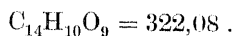
III. die mit 2. keinen Niederschlag, mit 1. blauschwarze Färbung geben = Pyrogallol-Gerbstoffe<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 487.

<sup>2)</sup> Spezielle Reaktionen s. Procter-Paeßler, Leitfaden für gerberei-chemische Untersuchungen 1901, S. 73 ff.

Zur Gruppe I rechnet Procter u. a.: Catechu, Gambier, Gerberinde, Korkeichenrinde, Quercitronrinde, Hemlockrinde, Fichtenrinde, Weidenrinde, Quebracho; zur Gruppe II: Canaigre, Mimosarinde, Eichenrinde; zur Gruppe III: Aleppo-Gallen, Sumach, Myrobalanen, Algarobilla, Dividivi, Valonea, reine Gallusgerbsäure (Tannin).

### **Tannin.**



Außer den erwähnten natürlichen Gerbstoffträgern kommen die Extrakte und Raffinate, mehr oder weniger hochkonzentrierte flüssige und feste Produkte in den Handel, von denen das Tannin oder die Digallussäure eins der wichtigsten ist. Es wird in unzähligen Marken, Modifikationen und Reinheitsgraden hergestellt, als weißes bis braunes Pulver, in Form von Nadeln, Schuppen, Körnern, Schaum usw. So bringt beispielsweise die Firma „Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)“ in Berlin folgende technische Hauptmarken in den Verkehr: Tannin technisch A in Pulver, Körnern oder Nadeln, Gerbsäuregehalt 78—80%, frei von Harz und Extraktivstoffen, vollkommen klar löslich in Wasser und Alkohol; Tannin technisch B in Pulver, Körnern oder Nadeln, Gerbsäuregehalt 68—69%, wasserlöslich; Tannin technisch E in Pulver oder Körnern, Gerbsäuregehalt 77—78%, nicht klar löslich; Schaumtannin, nahezu chemisch rein u. a. m. Von einem guten Tannin wird meist Klarlöslichkeit in Wasser und Alkohol verlangt. Reine Gallusgerbsäure löst sich auch in Ätheralkohol (1:1) klar. Ungelöst bleiben dabei: Stärke, Milchzucker, Dextrin, Zucker, Extraktivstoffe, anorganische Salze (Magnesiumsalze, Glaubersalz), Gummistoffe. Der Aschengehalt soll möglichst gering sein.

### **Gerbstoffbestimmung.**

Zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes ist eine sehr große Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden. Die einfachste — die Spindelmethode — versagt, sobald abnorme Verunreinigungen vorkommen. Außerdem muß für jeden Gerbstoff eine eigene Tabelle ausgearbeitet sein. Die Spindelung der Gerbstofflösungen kann deshalb nur ganz beschränkte Anwendung finden und wird wohl nur als Betriebskontrolle angewandt. Die

zwei wichtigsten Methoden sind: Die Hauptpulvermethode und die Chamäleonmethode. Letztere verliert immer mehr an Bedeutung, nachdem sich der „Internationale Verein der Lederindustrie-Chemiker“ auf die Hauptpulvermethode als maßgebende Methode geeinigt hat und die Ausführung des Verfahrens bei exakteren Resultaten weniger zeitraubend ist als diejenige der Chamäleonmethode.

**Chamäleonmethode** oder **Löwenthalsche** (maßanalytische) **Methode.** Sie hat den Vorzug, daß sie selbst bei verdünnten Lösungen direkt (ohne Einengung) angewandt werden kann und daß die Gegenwart von Gallussäure, die bei der Hauptpulvermethode zum großen Teil oder vollständig als „gerbende Substanz“ bestimmt wird, weniger störend wirkt. Deshalb eignet sie sich vorzugsweise zur Analyse von schwachen Brühen, zum systematischen Vergleich von gebrauchten Gerbmateriale und zur Analyse von gallussäurereichen Stoffen wie Sumach und Myrobalanen.

Die Ausführung der Methode besteht aus zwei selbständigen Operationen: a) Der Titration der gesamten oxydablen Stoffe, b) der Titration der vom Gerbstoff befreiten Lösung. a – b ergibt den Gerbstoffgehalt. — Die von Procter angenommene Arbeitsweise ist folgende. Erforderliche Lösungen: 1. Chamäleonlösung 0,5 g im l. 2. Indigocarminlösung (5 g Indigotin und 50 g konzentrierte Schwefelsäure im l). 25 cem dieser Lösung sollen etwa 30 cem Chamäleonlösung verbrauchen und ein reines Gelb ergeben; anderenfalls ist zu verdünnen. 3. Lösung von 3 g Tannin pro l. Da chemisch reines Tannin nicht existiert, verwendet man das reinste Handelstannin und rechnet für 1 g desselben, auf Trockensubstanz bezogen, 1,05 g absolut reinen Tannins. a) 25 cem Indigolösung werden zunächst allein mit der Chamäleonlösung langsam und gleichmäßig titriert und der Verbrauch notiert. Dann werden in derselben Weise 25 cem Indigolösung und 5 cem Tanninlösung in etwa  $\frac{3}{4}$  l Wasser titriert und der Titer der Chamäleonlösung (nach Abzug der für die Indigolösung verbrauchten Menge) gegen Tannin festgelegt. Die auf Kosten des Tannins kommenden cem Chamäleonlösung sollen auf keinen Fall größer sein als zwei Drittel der für die Indigolösung erforderlichen Menge Permanganat. In gleicher Weise werden Gerbstofflösungen titriert, deren Gehalt ermittelt werden

soll. b) Ein zweiter Teil der Gerbstofflösung wird mit Hautpulver (s. Hautpulvermethode) oder Gelatine ausgefällt und ein aliquoter Teil des Filtrates wieder mit Indigocarmin zusammen in gleicher Weise titriert; hierbei werden die Permanganat verbrauchenden Nichtgerbstoffe bestimmt.  $a - b = \text{Gerbstoff}$ , ausgedrückt in einer äquivalenten Menge Tannin. — Die Hunte'sche Fällung mit Gelatine geschieht durch zwei Lösungen: 1. Gelatinelösung 20 : 1000; 2. gesättigte Kochsalzlösung mit 50 g konzentrierter Schwefelsäure pro l. 50 cem der Gerbstofflösung (Konzentration wie bei der Hautpulvermethode) werden mit 25 cem Gelatinelösung, 25 cem Salzlösung und einem Teelöffel voll Kaolin oder Bariumsulfat 5 Minuten lang kräftig geschüttelt und dann filtriert. 10 cem des völlig klaren Filtrates werden dann wie oben mit Chamäleonlösung unter Zusatz von 25 cem Indigolösung titriert.

*Internationale Hautpulvermethode* (modifizierte Simand-Weiße'sche Methode). Diese in Streitfragen maßgebende Methode setzt sich ebenfalls aus zwei Einzelbestimmungen zusammen: a) Bestimmung des Gesamtextraktgehaltes („löslichen Gesamtrückstandes“), b) Bestimmung des Nichtgerbstoff-Extraktgehaltes (der löslichen „Nichtgerbstoffe“).  $a - b = \text{„Gerbstoffgehalt“}$ . a) Zur Bestimmung des Gesamtrückstandes wird eine Lösung bzw. ein Auszug des Gerbstoffs bereitet, welcher im l 6–8 g Trockensubstanz enthält. Man verwendet 8–12 g trockenen, 12–20 g teigförmigen oder flüssigen Extraktes, 20 bis 25 g Blättersumach, 15–20 g Valonea, Myrobalanen usw. 50 cem der völlig klaren, filtrierten Lösung werden zur Trockne gedampft und bei 105–110° bis zur Konstanz getrocknet. Absolute Gewichtskonstanz ist wegen der schließlich eintretenden Oxydation (und Gewichtszunahme) nicht möglich. Aus dem Gewicht des Rückstandes wird direkt der Gehalt an Gesamtlöslichem oder Gesamtrückstand in Prozenten berechnet.

b) Die Bestimmung des löslichen „Nichtgerbstoffes“ geschieht mit Hilfe von Hautpulver. Simand und Weiß führten die Entgerbung der Lösung aus, indem sie zu weiteren 250 cem der Stammlösung des Gerbstoffes 1 g trockenes, reines Hautpulver gaben, mehrere Stunden unter häufigem Rühren an einem kühlen Ort stehen ließen, dann durch Leinwand filtrierten, nochmals 2 g Hautpulver zugaben und während der nächsten 12–16 Stunden, unter zeitweisem Zusatz von weiteren 2 g Hautpulver, öfters

schüttelten. Hierauf wurde die Flüssigkeit durch Papier filtriert und 100 cem des Filtrates eingedampft und getrocknet. Der Rückstand repräsentierte den „löslichen Nichtgerbstoff“; wird dieser vom Gesamtrückstand a) abgezogen, so verbleibt die „gerbende Substanz“. Die Methode gibt sehr genaue Resultate; ihr Hauptfehler liegt in der für die Absorption langen Zeit. — Zur Verkürzung der Zeit führte Yokum die Schüttelmethode ein, wobei die Lösung durch einen mechanischen Schüttelapparat innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde entgerbt wurde. Diese Methode gibt gleichfalls genaue Resultate und wird heute noch als „amerikanische Methode“ in den Vereinigten Staaten von Nordamerika ausgeführt. — Procter<sup>1)</sup> führte seinerseits zur schnellen Absorption des Gerbstoffes durch das Hautpulver das sog. „Hautpulverfilter“ ein. Die Gerbstofflösung durchdringt hier langsam die Hautpulverschicht, verliert schon in den ersten Schichten die Hauptmenge des Gerbstoffes, während die letzten intakten Schichten des Filters die letzten Reste des Gerbstoffes absorbieren. Die Filterform Procters wurde seitdem verbessert und ist die wichtigste Methode geblieben (von der Wiener Versuchstation<sup>2)</sup>, von dem Internationalen Verein der Lederindustrie-Chemiker usw. adoptiert). Dieses sog. „Glockenfilter“ besteht aus einer für diesen Zweck hergestellten kleinen Glocke (s. Fig. 3); durch den den Hals verschließenden Gummistopfen geht ein ca. 30cm langes, heberförmig gebogenes Capillarrohr. Vor das in der Flasche ausmündende Ende wird etwas Baumwolle oder Glaswolle gelegt und alsdann die Flasche nicht zu fest und gleichmäßig mit einem lockeren, wolligen Hautpulver gestopft, was einige Übung erfordert. Dann wird das Hautpulver durch ein Gazestück mit Hilfe eines Gummibandes festgehalten, das Filter in ein Becherglas gestellt, die Gerbstofflösung allmählich in dem Maße, wie sie vom Hautpulver aufgesogen wird, zugesetzt ( $\frac{1}{4}$  Stunde) und die Flüssigkeit

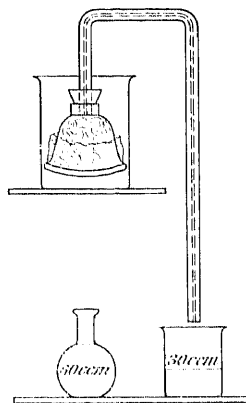


Fig. 3.

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 94.

<sup>2)</sup> Unter Verwendung einer zylindrischen Röhre („Kerzenfilter“) von 22–25 mm Durchmesser, 120 mm Länge und 7 g Hautpulver, bei welcher Form scheinbar eine noch vollständigere Absorption stattfindet.



am Ende des Glasröhrchens angesogen. Die ersten 30 ccm werden verworfen und die nächsten 60 ccm separat aufgefangen. Diese sollen absolut klar sein und einige Tropfen derselben sollen mit den ersten 30 ccm (welche etwas lösliche Hautsubstanz enthalten) keine Trübung erzeugen. Ist das Filtrat nicht vollständig gerbsäurefrei, so wird die Operation wiederholt, oder es wird (weniger genau) etwas Hautpulver und Kaolin zugegeben, öfters kräftig durchgeschüttelt, 1 Stunde kalt stehen gelassen und durch ein Papierfilter filtriert. Die Temperatur soll 18—20° und die Gesamtdauer der Filtration 1—1½ Stunden betragen. 50 ccm des klaren, gerbstofffreien Filtrates werden wie bei a) eingedampft, getrocknet und gewogen. Zieht man den so erhaltenen Gehalt an „löslichen Nichtgerbstoffen“ vom Gesamtrückstand a) ab, so erhält man die „gerbende Substanz“ oder den Gerbstoffgehalt, inklusive Gallussäure, welche wie andere Säuren vom Hautpulver zum größten Teil mit absorbiert wird. Der nach dieser Methode gefundene Wert darf also nicht als „Gallusgerbsäure“ angegeben werden, was dagegen bei Anwendung der Löwenthalschen Methode statthaft ist.

Das Hautpulver<sup>1)</sup> soll weiß, weich, wollig und absorptionskräftig sein. 10 g Hautpulver mit 200 ccm kaltem Wasser 4 Stunden lang geschüttelt dürfen beim Eindampfen des Filtrates in 100 ccm einen Trockenrückstand von höchstens 12—15 mg hinterlassen (Wiener Versuchsstation). Schlechtes Hautpulver erkennt man meist an seinem fauligen Geruch und grauen Aussehen.

Analytische Vereinbarungen des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker (London 1897, Paris 1900). Die Stärke der Gerbstofflösungen soll so sein, daß 100 ccm möglichst 0,40 g (0,35—0,45 g) gerbende Substanz enthalten<sup>2)</sup>. Die Filtration der Gerbstofflösungen soll durch Faltenfilter

<sup>1)</sup> Chromiertes Hautpulver (Weiß) und Formaldehyd-Hautpulver haben sich nicht allgemein bewährt und besitzen mehr Nachteile als Vorzüge (Paessler, Procter, Schweitzer). In letzter Zeit wird leicht chromiertes Hautpulver empfohlen, welches weniger Wasserlösliches enthält.

<sup>2)</sup> Die amerikanische Methode (Schüttelmethode) der „Association of Official Agricultural Chemists“ schreibt vor: 0,8 g lösliche Substanz in 100 ccm, Kaolin- oder Bariumsulfatzusatz ist gestattet, 24 Stunden im Wasserofen und 8 Stunden im Luftbad bei 105—110° trocknen (bzw. im Vakuum bei 70°). Sie läßt in der Regel 1—2% Nichtgerbstoff mehr finden (Procter) als die internationale Methode.

Nr. 605, extrahiert, 17 cm Durchmesser von Schleicher & Schüll erfolgen. Von dem Filtrat sind mindestens 200 ccm (aber nicht viel mehr) zu verwerfen. Die Anwendung von Kaolin ist nicht gestattet. Das Trocknen des Rückstandes wird bis zur Gewichtskonstanz im Luftbade zwischen 100 und 105° C ausgeführt oder im Vakuum bei nicht mehr als 100°. Die Entgerbung geschieht mit Hilfe des Procterschen Glockenfilters und unter Anwendung von nicht weniger als 5 g Hautpulver. Das Filtrat ist so lange wegzuschütten, als es mit einer klaren Tanninlösung eine Trübung gibt. Derjenige Teil des Filtrates, der zur Bestimmung des Nichtgerbstoffs verwendet werden soll, darf mit „Hautpulverwasser“ keine Reaktion auf Gerbstoff zeigen. 50 ccm (oder weniger) werden bis zur Gewichtskonstanz im Luftbade bei 100–105° C getrocknet (im Vakuum nicht über 100°). Das Hautpulver darf bei einem blinden Versuch mit destilliertem Wasser in 50 ccm Filtrat (nach Verwerfung der ersten 30 ccm) einen Abdampfrückstand von höchstens 5 mg haben. Der Analysenbericht über eine vollständige Analyse soll enthalten: 1. gerbende Substanz, 2. lösliche Nichtgerbstoffe, 3. Unlösliches (durch Abziehen des „Gesamtlöslichen“ von der „Gesamtrockensubstanz“ erhalten), 4. Feuchtigkeit (durch Trocknen bei 100–105° C ermittelt).

Aschengehalt. Ferner kann der Aschengehalt durch Verglühen des Originalmusters (Gesamtaschengehalt), oder durch Veraschen des Gesamtexttraktes (Extraktaschengehalt) bestimmt werden.

Entgerbung mit Tonpräparaten. Wislicenus<sup>1)</sup> schlägt als Ersatz für Hautpulver ein eigenartiges poröses Tonerdepräparat vor. Das Verfahren hat sich noch nicht eingeführt.

*Methylenblau-Methode.* Für die Zwecke der Fixierung basischer Farbstoffe mittels Gerbstoffen läßt sich die Methode von Wilhelm<sup>2)</sup> schnell ausführen. Sie beruht auf der Fällbarkeit der Gerbstoffe durch die basischen Farbstoffe, am besten Methylenblau. 15 g des zinkfreien Methylenblau BG (Farbwerke Höchst) werden in 1 l Wasser gelöst und der Wirkungswert gegen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 801, 1515; 1906, 637. Der Gerber, 1905, Nr. 745.

<sup>2)</sup> Rev. gén. mat. color. 1897, II. S. 307; Noetting, Färber-Ztg. 1903, 234.

eine Lösung reinsten Tannins (Schaumtannin), auf Trockengehalt umgerechnet, bestimmt. Von lufttrockenem Schaumtannin, 10 g zu 1000 ccm gelöst, entsprechen 16 ccm etwa 20 ccm Methylenblaulösung. Zu 20 ccm der Farbstofflösung, mit einem Tropfen Ammoniak (0,982 sp. G.) versetzt, läßt man unter Umrühren tropfenweise die Tanninlösung zufließen, bis der Farbstoff vollständig gefällt ist. Das Filtrat ist vollständig farblos und enthält keinen Tanninüberschuß, wenn die Lösung auf Zusatz von 1 Tropfen Methylenblau klar bleibt. Ebenso wird mit einem zu prüfenden Gerbstoff verfahren: Die Fällungswerte der Tannine sind dann umgekehrt proportional der verbrauchten Menge. Die Methode soll mit dem Probedruck und Probefärben gut übereinstimmende Resultate geben.

*Säurebestimmung in Gerbebrühen.* 25 ccm filtrierte Brühe werden mit 25 ccm, bei konzentrierten Brühen mit entsprechend mehr, einer Gelatinelösung (2 g zu 1 l) geschüttelt und mit einer auf Essigsäure eingestellten Barytlösung (Lackmuspapier) titriert (Paeßler und Spranger).

*Technische Versuche.* Vielfach werden statt der analytischen Methoden technische Versuche ausgeführt oder durch solche ergänzt, um die Stärke eines Gerbstoffes und die Brauchbarkeit für bestimmte Zwecke festzustellen. Solche Versuche haben sich stets an die Praxis und an die jeweilige Bestimmung des Gerbstoffes eng anzulehnen. Man kann demgemäß Färbe-, Druck- oder Erschwerungsversuche ausführen; dunkle oder helle Farben wählen usw.

Man löst beispielsweise genau gewogene Mengen des zu untersuchenden und des zum Vergleich dienenden Gerbstoffes (von reinem Tannin etwa 0,5 g) in heißem Wasser, füllt bis zu 500 ccm mit heißem Wasser auf, gibt 10 g Kochsalz in jedes Gefäß und beizt darin je 10 g gut abgekochtes Baumwollgarn 3 Stunden lang, während die Flüssigkeit erkaltet; alsdann wird jedes Strängchen für sich gut (und untereinander gleichmäßig stark) abgewunden, ohne zu spülen in ein Becherglas mit 200 ccm basisch schwefelsaurem oder holzsaurem Eisen von 1–2° Bé gebracht und 15–20 Minuten lang darin umgezogen. Schließlich wird gespült, getrocknet und die Stärke des Gerbstoffes aus der Tiefe der Färbung beurteilt.

Um zu prüfen, inwieweit der Gerbstoff für helle Nuancen geeignet ist, bzw. inwieweit die Färbung des Gerbstoffes bei Erzeugung heller Nuancen störend wirkt, wird wie oben mit Gerbstoff gebeizt, aber mit einem Antimonsalz (Brechweinstein o. ä.) fixiert und mit basischen Farbstoffen in zarten Tönen ausgefärbt, z. B. mit Fuchsin, Methylenblau u. a. Der eine Gerbstoff ist mitunter mehr für blaue, der andere für rote Farben geeignet.

Gerbstoffe, die zur Erschwerung der Seide dienen, wie Catechu, Dividivi, Sumach- und Gallusextrakt werden in anderer Weise geprüft. Manche Gerbstoffe zeigen der Seide gegenüber sehr geringe Affinität und entgehen fast vollständig der Ausnützung. Man prüft hier beispielsweise, indem man 100–200% des Gerbstoffes (vom Gewichte der Seide) in dem zwanzigfachen Volumen Wasser löst, auf ca. 95° C erhitzt, die abgekochte, lufttrockene und genau gewogene Seide einbringt, 15 Minuten kräftig bewegt und dann drei Stunden einlegt. Die Seide wird dann aus dem gänzlich erkalteten Bade herausgenommen, ausgewunden, sehr gut in fließendem kalten Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Nach 24 Stunden wird gewogen und die Gewichtszunahme berechnet. — Statt abgezogener reiner Seide kann auch metallisch vorerschwerte Seide verwendet werden; doch sind hier besondere Vorsichtsmaßregeln und genaue Kenntnis der Vorerschwerung notwendig, so daß man sich mangels solcher lieber der unerschwerten Seide bedient.

Zwecks Prüfung des Decolorierungsgrades bei Gerbstoffextrakten, die für helle Töne dienen sollen, wird ebenso verfahren. Man benützt nur statt ungefärbter Seide am besten zartblau oder zartrosa vorgefärbte Seide und führt nebenbei eine Parallelbeizung mit einem als gut bekannten Typ-Gerbstoff zum Vergleich aus. Aus der Trübung der Färbung im Vergleich mit der ungebeizten Seide und im Vergleich mit dem Typ-Gerbstoff wird der Decolorierungsgrad beurteilt. Eine colorimetrische Prüfung der Gerbstofffärbung ist nicht maßgebend, da es lediglich auf die fixierten Farbstoffe des Gerbstoffes ankommt und diese nicht immer mit der Färbung des Gerbstoffes Hand in Hand gehen.

Anwendung der Gerbstoffe. Die Gerbstoffe dienen in der Färberei und Druckerei verschiedenen Zwecken: als Färbematerial, als Beize und als Erschwerungsmittel. Die Eigen-

schaft derselben, mit Eisensalzen graue, blaue, grüne und schwarze Färbungen zu erzeugen, befähigen sie, als Färbematerial aufzutreten. Außer dem Eisen geben auch viele andere Metallsalze mit Gerbstoffen braune, olivenfarbige, gelbe Metalltannate. Des weiteren werden Gerbstoffe mit Oxydationsmitteln zu echten Farbtönen oxydiert, z. B. Catechu mit Chromkali zum sog. Catechubraun. — Die fixierten Gerbsäuren oder Metalltannate dienen ihrerseits als Beizen, indem sie mit basischen Farbstoffen unlösliche Farblacke bilden. Unter den Metalltannaten spielen die Antimonsalze die Hauptrolle. — Als Erschwerungsmittel für Seide werden Sumach, Galläpfel (bzw. die entsprechenden Extrakte), Catechu, Dividivi, Kastanienextrakt, weniger Quebrachoextrakt u. a. in großem Maße benutzt.

Volungewichte von Tanninlösungen bei 15° C  
(Trammer).

Sp. G.	% Tannin	Sp. G.	% Tannin	Sp. G.	% Tannin
1,004	1	1,0242	6	1,0572	14
1,008	2	1,0324	8	1,0656	16
1,012	3	1,0406	10	1,0740	18
1,016	4	1,0489	12	1,0824	20

## Fette und Öle.

Zwecks näherer Untersuchung von Fetten, Ölen und Wachsorten sei auf Spezialwerke verwiesen<sup>1)</sup>. Nachstehend sei die Systematik der Untersuchung nur kurz skizziert.

Wassergehalt in Fetten und Ölen. Man bringt ca. 5 g des Fettes in ein mit Glasstab gewogenes Becherglas und trocknet unter häufigem Umrühren bei ca. 100° bis zur Gewichtskonstanz. Zur leichteren Verflüchtigung des Wassers nimmt man auch ausgeglühten Sand, Bimsstein o. ä. zur Hilfe.

Fettgehalt (Gesamtfett). Derselbe wird durch Extraktion des trockenen Fettes mit Petroläther, Äther, Chloroform, Benzol o. ä., Filtration, Verdunstung des Lösungsmittels und Rückwägung des so erhaltenen Extraktes festgestellt. Man bedient sich zur Extraktion dabei am besten eines geeigneten, z. B. des Soxhletsehen, Extraktionsapparates.

Nichtfettgehalt. Der bei der Fettextraktion zurückbleibende Teil bildet den festen Nichtfettgehalt. Er kann bestehen aus Pflanzenteilen, Schmutz, Stärkemehl, Kartoffelbrei, Salzen (Kochsalz, Seife), Kreide, Ton, Wasserglas usw. Hierzu kann der Feuchtigkeitsgehalt zugerechnet werden.

Die Säurezahl gibt die Menge Kalihydrat (KOH) in Zehntelprozenten oder die Anzahl mg KOH für 1 g Fett an, welche zur Neutralisation der in einem Fett befindlichen freien Fettsäuren notwendig ist und bildet somit ein Maß für den Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren. Das in säurefreiem Alkohol, Ätheralkohol, Methylalkohol oder Äthylamylalkohol gelöste Fett wird mit wässriger oder alkoholischer  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{10}$ -n. Lauge (Phenolphthalein) titriert.

Die Verseifungszahl oder „Köttsdorfersehe Zahl“ gibt an, wieviel mg KOH zur vollständigen Verseifung von 1 g des Fettes

<sup>1)</sup> z. B. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsorten. 5. Aufl. 1907. J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, 1905.

erforderlich sind, d. i. die zur Verseifung des Fettes notwendige Menge Kalihydrat in Zehntelprozenten. Das Fett wird mit alkoholischer Kalilauge im Überschuß auf dem Wasserbade verseift und der Kalihydratüberschuß mit n. Salzsäure (Phenolphthalein) zurückgemessen.

Die Ätherzahl gibt die Anzahl mg KOH an, welche zur Verseifung der neutralen Ester in 1 g des Fettes nötig sind. Die Ätherzahl ist also bei Fetten, die keine freie Fettsäure enthalten, identisch mit der Verseifungszahl. Bei Fetten mit freier Fettsäure entspricht die Summe von Ätherzahl und Säurezahl der Verseifungszahl. Es wird also entweder in dem mit Kalilauge neutralisierten Fett die Verseifungszahl bestimmt, oder die Ätherzahl wird aus der Differenz von Verseifungszahl und Säurezahl erhalten.

Die Reichert-Meißsche Zahl gibt die Anzahl der cem  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge an, welche zur Neutralisation der leicht flüchtigen Fettsäuren von 5 g des Fettes erforderlich sind. Es können zu diesem Zwecke die flüchtigen Fettsäuren durch Destillation getrennt und dann weiter untersucht werden.

Die Hehnersche Zahl gibt die Menge von wasserunlöslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren an, welche 100 T. des Fettes liefern können. Das Fett wird verseift, die Seife mit Säure zersetzt, die freie Fettsäure z. B. durch Filtration o. ä. getrennt, getrocknet und gewogen (s. u. Seifen).

Die Acetylzahl der Fettsäuren gibt die Anzahl der mg Ätzkali an, welche zur Neutralisation der aus 1 g der acetylierten Fettsäuren durch Verseifung erhaltenen Essigsäure notwendig ist.

Neutralisationszahl und mittleres Molekulargewicht. Die Neutralisationszahl gibt die Anzahl mg KOH an, die zur Sättigung von 1 g der Fettsäuren erforderlich sind. Sie wird genau so ermittelt wie die Säurezahl, mit dem Unterschiede, daß wässrige Normallauge zur Anwendung gelangt. Es ist nicht ratsam, weniger als 5 g Fettsäure zur Titration zu benutzen. Aus dem so verbrauchten Alkaliquantum wird das mittlere Molekulargewicht berechnet. Wenn  $a$  g Fettsäure  $b$  cem n. Alkali verbrauchten, so ist das gesuchte Molekulargewicht ( $x$ ):

$$\frac{b \cdot x}{1000} = a, \text{ oder } x = \frac{1000 a}{b}$$

bei Anwendung von 1 g Fettsäure:  $x = \frac{1000}{b}$

Die Jodzahl gibt an, wieviel Prozente Jod ein Fett auf-

zunehmen vermag. Sie bildet demnach ein Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren. Die Jodzahl oder Hüblsche Jodzahl wird nach v. Hübl wie folgt ermittelt. Man bringt 0,1–1,0 g (je nach der Jodabsorption mehr oder weniger) des Fettes in eine  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  l Glasstöpselflasche, löst das Fett in ca. 15 cem Chloroform und läßt 25 cem Hüblsche Jodlösung (Herstellung s. S. 15) zufließen. Nach zwei Stunden ist die Reaktion vollendet; die Lösung muß noch stark braun sein, andernfalls ist alles Jod verbraucht und es sind weitere 25 cem Jodlösung zuzusetzen. Nach weiteren 2–4 Stunden versetzt man mit 20 cem Jodkaliumlösung (1:10), schwenkt um und fügt 150 cem Wasser zu. Scheidet sich ein roter Niederschlag von Quecksilberjodid aus, so wird bis zur Lösung desselben weiteres Jodkalium zugesetzt. Man titriert nun unter häufigem Umschwenken bis zur schwachen Gelbfärbung mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung, setzt Stärkelösung zu und titriert bis zum Verschwinden der Blaufärbung zu Ende. Unmittelbar vor oder nach dieser Operation wird in einer blinden Probe der Titer von 25 cem der Jodlösung in derselben Weise bestimmt. Die Jodlösung soll nur so lange benutzt werden, als 25 cem derselben noch mindestens 35 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung beanspruchen. Die absorbierte Jodmenge wird in Prozente der angewandten Fettmenge umgerechnet und als Jodzahl angegeben.

Das Neutralfett (unverseiftes Fett) wird entweder durch Differenz aus dem Gesamtfett und der freien Fettsäure (aus der Säurezahl berechnet) erhalten oder direkt durch Neutralisation der freien Fettsäure mit Ätzkali und Extraktion des Neutralfettes ermittelt. Letztere geschieht am besten durch wiederholtes, erschöpfendes Ausschütteln der wässrigen Seifenlösung mit Petroläther, Eindampfen und Wägen des Rückstandes o. ä.

Die unverseifbaren Bestandteile werden bestimmt, indem man das Fett zunächst dem Verseifungsprozesse unterwirft, mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Unverseifbare direkt wägt (nur sehr annähernd, bei geringen Mengen verseifbarer Substanz), oder — genauer — indem man die erhaltene Seifenlösung mit Petroläther, Äther o. ä. extrahiert. Auch kann das Fett mit alkoholischer Natronlauge verseift, mit Sand versetzt, getrocknet und in getrocknetem Zustande mit Petroläther oder Chloroform im Soxhlet extrahiert werden.



Harzsäuren werden von fettsauren Alkalien getrennt, indem man die Seifenlösung nach Gottlieb zum Sieden erhitzt und so lange mäßig konzentrierte Magnesiumsulfatlösung zusetzt, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet. Dann läßt man unter stetigem Durchkneten der fettsauren Magnesia noch 2—3 Minuten kochen, filtriert die heiße Lösung und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an, wobei sich Harzsäuren durch eine Trübung bis Fällung zu erkennen geben. Der gesammelte Niederschlag wird der Liebermann-Storchschen Reaktion unterworfen (s. w. u.). Quantitativ wird der Harzsäuregehalt am besten nach Twitchell ausgeführt<sup>1)</sup>.

Zur weiteren allgemeinen Charakteristik der Fette und Öle werden u. a. noch das spezifische Gewicht, der Schmelz- und Erstarrungspunkt, die Viscosität, das mikroskopische und spektroskopische Verhalten, das Lichtbrechungsvermögen, das optische Drehungsvermögen, die elektrische Leitfähigkeit, die Verbrennungswärme, das Capillaritätsverhalten usw. berücksichtigt. Eine Elementaranalyse gibt Aufschluß über etwaigen Gehalt an Chlor, Schwefel, Phosphor, Metalloxyden (Kalk, Kupfer, Blei, Eisen, Tonerde, Zink) usw.

Farbenreaktionen. Von den sehr zahlreichen Farbenreaktionen haben sich nur wenige als zuverlässig erwiesen. Zu diesen rechnet Lewkowitsch<sup>2)</sup> folgende:

1. Die Baudouinsche Reaktion auf Sesamöl (Furfurolreaktion). Man gibt zu 0,1 ccm einer alkoholischen Furfurolösung (1 Vol. Furfurol : 100 Vol. absoluten Alkohol) 10 ccm des zu prüfenden Öles und 10 ccm Salzsäure (sp. G. 1,19), schüttelt kräftig durch und läßt absitzen. Bei noch weniger als 1% Sesamöl nimmt die untere wässrige Schicht eine deutlich karmoisinrote Farbe an.

2. Halphensche Reaktion auf Baumwollsaamenöl (Cottonöl). Man erwärmt gleiche Vol. Öl, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, welcher letzterer 1% Schwefelblumen in Lösung enthält, in einem Reagensglase im Wasserbade 15—30 Minuten lang. Cottonöl verursacht hierbei eine rote Färbung. Vor Überschätzung dieser Probe sei gewarnt, weil auf 180—205° erhitztes Baumwollsaamenöl diese Reaktion nicht mehr gibt.

<sup>1)</sup> Benedikt-Ulzer, I. c. S. 247.

<sup>2)</sup> Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. I. S. 357; Lunge-Lewkowitsch, III. S. 179.

3. Die Bechische Reaktion auf Baumwollsaamenöl (Silbernitratreaktion) ist nicht so zuverlässig wie die vorhergehende. Man stellt aus 5 g des Öles die freie Fettsäure dar, löst diese in 10 cem 95proz. Alkohol, setzt 1 cem einer 5proz. Silbernitratlösung hinzu und erwärmt im Wasserbade auf 70–80°. Bei Gegenwart von Baumwollsaamenöl wird das Silbernitrat sofort reduziert, während bei anderen Ölen eine geraume Zeit keine Reaktion eintritt.

4. Die Salpetersäurereaktion auf Baumwollsaamenöl. Man schüttelt einige cem der Probe mit dem gleichen Volumen Salpetersäure vom sp. G. 1,375 durch und läßt einige Zeit, bis zu 24 Stunden, stehen. Bei Anwesenheit von Baumwollsaamenöl bemerkt man eine kaffeebraune Färbung, welche selbst bei erhitztem Öl und dessen Fettsäuren entsteht, wo also die Halphen-sche Reaktion bereits versagt.

5. Die Liebermann-Storchsche Reaktion auf Harzsäuren. Man löst 1–2 cem der Probe in Essigsäureanhydrid unter mäßigem Erwärmen auf; nach dem Abkühlen läßt man einige Tropfen Schwefelsäure vom sp. G. 1,53 (durch Vermischen von 34,7 cem konzentrierter Schwefelsäure und 35,7 cem Wasser dargestellt) einlaufen. Bei Anwesenheit von Harzsäuren tritt eine schön violettrote, bald wieder verschwindende Farbe auf. Cholesterin gibt eine ähnliche Färbung.

6. Die Schwefelsäurereaktionen der Literatur sind alle unzuverlässig außer der Reaktion auf Leberöl. Man löst 1 Tropfen Öl in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff und setzt einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu. Wenn Leberöle zugegen sind, entsteht eine violettblaue Färbung, die bald in Rot und Braun übergeht.

Die wichtigsten Öle, Fette und Wachsarten, welche in der Färberei und den annexen Gebieten gebraucht werden, sind folgende: Olivenöl, Baumöl, Tournantöl, Ricinusöl, Sesamöl, Cottonöl, Cocosöl, Leinöl, Rüböl, Schweinefett, Talg, Stearin, Paraffin, Vaseline, Erdwachs, Bienenwachs. Die hauptsächlichsten Fabrikate aus Ölen und Fetten, die in der Färberei gebraucht werden, sind Seifen, Türkischrotöl, Monopolseife und Softenings.

Einige Konstanten von Ölen, Fetten und Wachsen (nach Lewkowitzsch).

Öl, Fett usw.	Sp. G. °C	Erstarr- Punkt °C	Schmelz- punkt °C	Verscif.- Zahl KOH mg	Jodzahl %	Acetyl- zahl	Säurezahl KOH mg	Unver- seifbares %	Neutralis.- Zahl KOH mg
Leinöl . . . . .	15	—27	—20	192—195	171—201	3,98	0,8—8,4	0,42—1,1	—
Fettsäure daraus	15,5	13—17	17—21	—	179—182	—	—	—	197
Baumwollsamöl .	15	—	3—4	193—195	108—110	7,6—18	0	0,73—1,64	202—208
Fettsäure daraus	15,5	32—35	35—38	—	111—115	—	—	—	—
Sesamöl . . . . .	15	—5	—	189—193	103—108	—	0,23—66 (!)	0,95—1,32	—
Fettsäure daraus	—	23,5	26—32	—	110,45	—	—	—	200,4
Rüböl . . . . .	15,5	—2 bis —10	—	170—179	94—102	14,7	1,4—13,2	0,58—1	—
Fettsäure daraus	100	16	16—19	—	99—103	—	—	—	185
Olivöl . . . . .	15	—6 bis —2	—	185—196	79—88	10,64	1,9—50	0,46—1	—
Fettsäure daraus	100	22—17	24—27	—	86—90	—	—	—	193
Ricinusöl . . . . .	15,5	—10 bis —18	—	183—186	83—86	—	0,14—14,61	—	—
Fettsäure daraus	15,5	3	13	—	87—93	—	—	—	192,1
Palmöl . . . . .	15	—	27—42,5	196—202	51,5	18	24—200	—	205,6
Fettsäure daraus	100	—	47—50	—	53,3	—	—	—	—
Palmkernöl . . . .	15	20,5	23—28	242—250	13—14	1,9—8,4	8,36	—	—
Fettsäure daraus	—	—	25—28,5	—	12	—	—	—	258—264
Cokosnußöl . . . .	40	22—14	21—24	246—260	8—9,5	0,9—12,3	5—50	—	—
Fettsäure daraus	99	20—16	25—27	—	8,4—9,3	—	—	—	258—266
Schweinefett . . .	15	27—30	36—40,5	195,4	50—70	2,6	0,54—1,28	0,23	—
Fettsäure daraus	99	39	43—44	—	64	—	—	—	—
Rindstalg . . . . .	15	35—27	45—40	193—200	38—46	2,7—8,6	3,5—50	—	201,8
Fettsäure daraus	100	—	43—44	—	41,3	—	—	—	197,2
Hammelfalg . . . .	15	36—41	44—45	192—195	35—46	—	1,7—14	—	210
Fettsäure daraus	100	41	49—50	—	34,8	—	—	—	—
Wollfett . . . . .	17	30—30,2	31—35	102,4	17—29	23,3	—	—	—
Bienenwachs . . . .	15	60,5—62,8	61,5—64,4	90—98	7,9—11	15,24	16,8—21,2	—	—
Waxat . . . . .	15	42—47	42—49	123—135	—	2,63	—	—	—

## Seifen.

Die reinen Seifen bestehen aus fettsaurem Alkali (Kali oder Natron) und Wasser, nebst größeren oder geringeren Verunreinigungen durch Kochsalz, kohlensaures Alkali, Ätzalkali, unverseiftes Fett, Glycerin usw.

Natronseifen werden, weil ausgekernt, auch Kernseifen genannt; enthalten sie künstlichen Wasserzusatz, so nennt man sie „geschliffene Seifen“, enthalten sie die Bestandteile der Ablaugen, so heißen sie „Füllseifen“ oder „gefüllte Seifen“. Die Füllseifen enthalten also größere Mengen Glycerin und Ätzalkali als die Kernseifen.

Kaliseifen dürfen wegen der sonst eintretenden Umsetzung in Natronseifen mit Kochsalz nicht ausgesalzen werden, sie enthalten deshalb wie die Füllseifen sämtliche Ablaugenverunreinigungen und heißen ihrer Konsistenz wegen „Schmierseifen“.

Oft werden den Seifen besondere „Füllungsmittel“ einverleibt, wie z. B. Wasserglas, Kreide, Stärke, Borax, Kieselgur, Glaubersalz, Mineralöl, Ton, Barytweiß usw. Der Zusatz bezweckt Verbilligung und hat Entwertung zur Folge. Die meisten Zusätze werden schon durch Lösen der Seife in absolutem Alkohol als Unlösliches oder beim Verbrennen in der Asche gefunden. Im nachstehenden ist lediglich von reinen Seifen die Rede.

Die Schmierseifen werden hergestellt aus Baumwollsaamenöl („weiße“ oder „Silberseife“), aus Olein, aus Leinöl mit oder ohne Harzzusatz („schwarze Seife“) und Kalilauge und enthalten etwa 40% Fettsäure, wenn keine Füllmittel zugesetzt sind. Die Kernseifen werden aus den verschiedensten Rohmaterialien erzeugt, von denen die wichtigsten folgende sind: Olivenöl, Sulfuröl, Olein, Palmöl, Palmkernöl, Cocosnußöl, Baumwollsaamenöl, Sesamöl, Leinöl, tierische Fette, Talgarten und Mischungen derselben.

Bei der Beurteilung einer Seife kommt es hauptsächlich auf folgende Momente an: Gesamtfettsäure, Gesamtalkali, unverseiftes Fett, freie Fettsäure, freies Alkali (Hydrat und Carbonat), Füllungsmittel, Farbstoffe, Kochsalz, Glycerin. Der Wassergehalt ergibt sich aus der Differenz und wird meist nicht direkt bestimmt. Die zu untersuchende Probe wird immer aus dem Innern der Seife entnommen. Die Mithberücksichtigung der trockeneren „Rinde“

bei Kernseifen führt zu falschen Resultaten. Die Seife muß schnell abgewogen und nicht vorher in Scheiben geschnitten werden.

### *Quantitative Bestimmungen.*

20–25 g Seife werden zu 1 l gelöst.

**Wassergehalt.** 50 ccm dieser Lösung werden in einer Porzellanschale, die samt ca. 10 g geglähtem Quarzsand und kleinem Glasspätelchen gewogen ist, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und bei 100° unter Zusatz von etwas Alkohol bis zur Konstanz getrocknet. Der Zusatz von einigen ccm Alkohol beschleunigt sehr das Verdunsten der letzten Wasserreste. Der Gewichtsverlust ist Wasser. Diese Methode ist schneller und genauer als das sonst übliche Trocknen von geschabter Seife, erst bei 50–70° und dann bei 100°. Man findet auf letztere Weise gewöhnlich etwas zu wenig Wasser, das im Innern der Seife eingeschlossen bleibt. Schmierseifen und Seifen mit beträchtlichem Ätzalkaligehalt werden zweckmäßig im Erlenmeyer mit vorgelegtem Natronkalkrohr getrocknet, um die Kohlensäure der Atmosphäre abzuschließen.

**Fettsäuregehalt.** a) Hehnersche Methode. 100 ccm der Lösung werden mit 20 ccm Normalschwefelsäure in einem samt Glasstab gewogenen dünnwandigen Becherglase zersetzt und auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt, bis sich die Fettsäure als eine klare Schicht abgeschieden hat und die untenstehende wässerige Masse fast ganz durchsichtig geworden ist. Alsdann wird heiß durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtriert und mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer auf Lackmuspapier reagiert (Filtrat für Gesamtalkali zurückgestellt). Es sind dazu in der Regel 200 ccm heißen destillierten Wassers ausreichend. Das die Fettsäure enthaltende Filter wird alsdann in das vorher gewogene und zur Zersetzung benutzte Becherglas gebracht, der Trichter, falls er Fettspuren zeigt, getrocknet, mit ein paar ccm Petroläther in dasselbe Glas gespült und bei 100° bis zur Konstanz getrocknet. Das Mehrgewicht des Becherglases = Filter + Fettsäurehydrat, das durch Abzug von 3,25% als Fettsäureanhydrid berechnet werden kann.

Anstatt mit gewogenem Filter zu wägen, löst man besser nach Gawalovsky die Fettsäure in Petroläther. Ist die Fettsäure

bzw. das Filter feucht, so benetzt man es erst mit einigen cem Alkohol, wodurch das Wasser entfernt wird und der Petroläther durchfiltriert. Das Filter muß so lange mit Petroläther ausgespült werden, bis im Filtrat keine Fettspuren mehr nachweisbar sind. Dieses geschieht am besten durch Verdunsten von ca. 10 Tropfen des Filtrates auf einem Uhrglase. Gawalovsky gibt an, daß beim Trocknen der Fettsäure mitsamt dem Filter Capillarzersetzungen vor sich gehen. Andererseits ist das Trocknen mit dem Filter ungleich bequemer zu handhaben und schneller auszuführen.

Fettsäurehydrat  $\times 0,9675$  = Fettsäureanhydrit.

b) Wachsmethode. Statt die mit Schwefelsäure ausgeschiedene Fettsäure zu filtrieren, kann sie auch mit etwa 10 g reinen Waxes (trocken und an Wasser nichts abgebend) zu einem Kuchen verschmolzen werden. Die Seife wird in einem tarierten Porzellantiegel (150 cem Inhalt) oder Schale zersetzt, mit dem Wachs verschmolzen, die wässrige Lösung abgegossen, der Wackskuchen im Exsiccator oder Trockenschrank getrocknet, gewogen und der Fettgehalt aus der Gewichtszunahme des Waxes berechnet. Krüger<sup>1)</sup> schmilzt den Wackskuchen mehrmals mit frischem Wasser bis zur neutralen Reaktion um und trocknet dann den Wackskuchen die erste Stunde bei 70°, die zweite bei 100° unter geringem Alkoholzusatz. Er vermeidet dadurch, daß der Wackskuchen im Inneren Wassertröpfchen einschließt. — Die Methode ist nur für reine Seifen brauchbar, da Stärke, Wasserglas und andere Füllmittel mit in den Wackskuchen übergehen.

**Gesamtalkali.** a) Das bei der Fettsäurebestimmung erhaltene Filtrat bzw. die nach dem Abheben und Abspülen des Wackskuchens zurückbleibende Lösung wird mit Normalnatron und Phenolphthalein zurücktitriert. Die hier verbrauchten cem Normalnatron werden von den anfänglich zugesetzten 20 cem Normalsäure abgezogen. Je 1 cem n. Säure = 0,031 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , bzw. 0,04 g NaOH ; 0,04715 g  $\text{K}_2\text{O}$  ; 0,05515 g KOH.

b) Man kann auch 100 cem der Seifenlösung direkt mit Normalsäure und Methylorange bis zur beginnenden Rotfärbung titrieren.

**Kochsatz.** Die zur Bestimmung des Gesamtalkalis benutzte neutralisierte Lösung kann weiter zur Chlornatriumbestimmung

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1906, 123.

benutzt werden. Die Lösung wird mit einigen Tropfen neutralen chromsauren Kalis versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung bis zur beginnenden Bräunung titriert. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung = 0,00585 g NaCl. — Gute Kernseifen enthalten meist 0,5–1% Kochsalz.

*Freies Alkali und kohlensaures Alkali.* a) Annähernd. Ca. 10 g Seife werden in heißem, möglichst absolutem Alkohol gelöst, filtriert und mit Phenolphthalein versetzt. Auftretende Rötung zeigt freies Alkali an; geringe Mengen freies Alkali ergeben aber keine Rötung. Das Filtrat wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure titriert. 1 cem = 0,04 g freies NaOH bzw. 0,055 g freies KOH. Etwaig vorhandene ungelöst gebliebene Soda befindet sich bei genügend reichlichem Alkohol auf dem Filter. Die Seife wird aus dem Filter gründlich mit heißem Alkohol herausgewaschen, dann der Rückstand in heißem Wasser gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure (Methylorange) titriert. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Säure = 0,0053 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw. 0,0069 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Die Methode ist nicht genau und kommt nur für größere Mengen freien Alkalis in Frage.

b) Kochsalzmethode. Ca. 10 g Seife werden in 300 bis 400 cem frisch ausgekochtem destillierten Wasser gelöst und mit einem Überschuß von reinem gepulvertem Steinsalz bei Siedehitze gefällt. (Das gewöhnliche Kochsalz ist ungeeignet, enthält stets Spuren von Erdalkalimetallen und gibt keinen klaren Endpunkt bei der Titration.) Nun wird in einen  $\frac{1}{2}$  l-Kolben filtriert, schnell mit gesättigter Steinsalzlösung nachgewaschen und das gesamte Filtrat auf 500 cem gebracht. Zur Bestimmung des Alkalihydrates + Carbonates werden 250 cem des Filtrates mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure (Methylorange) titriert. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Säure = 0,0031 g  $\text{Na}_2\text{O}$  als Hydrat + Carbonat. — Für die Bestimmung des Ätzhalkalis werden die übrigen 250 cem mit einigen cem konzentrierter Chlorbariumlösung versetzt und ohne zu filtrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (Phenolphthalein) titriert. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Säure = 0,0031 g  $\text{Na}_2\text{O}$  als Hydrat. Die Differenz beider Titrationen entspricht dem Sodagehalt. Das Kochsalz bzw. Steinsalz ist durch einen blinden Versuch zu prüfen und nötigenfalls eine Korrektur anzubringen. Bei reinem Steinsalz ist dieses meist unnötig, da es absolut neutral und der Umschlag sehr scharf ist. Die Methode liefert mit gutem Steinsalz und bei exaktem Arbeiten vorzügliche Resultate.

c) Chlorbariummethode<sup>1)</sup>. Diese Methode gibt mit der vorstehenden gut übereinstimmende Werte und dürfte alle anderen an Genauigkeit und Einfachheit übertreffen. Sie läßt den Carbonatgehalt unberücksichtigt. — Ca. 10 g Seife werden in 3–400 cem frisch ausgekochtem destillierten Wasser gelöst und mit 15 cem konzentrierter, neutraler Chlorbariumlösung (300 : 1000) heiß gefällt. Die ausgefallene Barytseife mitsamt dem Bariumcarbonat wird bis zum Zusammenballen kurze Zeit auf freier Flamme erhitzt, dann filtriert und das Filtrat mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (Phenolphthalein) titriert. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Säure = 0,004 g NaOH bzw. 0,0055 g KOH. Die Methode ist besonders wertvoll zur Bestimmung geringer Mengen Alkali z. B. in Olivenölseifen.

d) Sodabestimmung. Die Seife wird fein geschabt, getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und trockene Kohlensäure eingeleitet, wobei alles NaOH und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als kohlensaures Salz ausfällt. Man filtriert, wäscht die Seife mit heißem Alkohol aus, löst die Soda in heißem Wasser und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure (Methylorange). Nach Abzug des nach c) ermittelten NaOH-gehaltes erhält man den Sodagehalt.

Alle übrigen Methoden erfüllen ihren Zweck nur teilweise und können sich mit erwähnten Methoden nicht messen.

Qualitativ läßt sich freies Alkali meist, aber nicht immer, durch Betupfen einer frischen Schnittfläche mit Quecksilberchlorid nachweisen, wobei gelbe bis braungelbe Färbung auftritt.

*Unverseiftes Fett.* Getrocknetes Seifenpulver wird im Soxhlet-Extraktionsapparat mit Petroläther extrahiert, der Extrakt nach Verdampfen des Lösungsmittels gewogen und unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Seife umgerechnet. Da Seife in Petroläther spurenweise löslich ist, muß von etwa ausgeschiedener Seife getrennt werden. 100 cem heißen Petroläthers lösen etwa 0,01 g Olivenölseife.

*Freie Fettsäure* ist als gänzlich abnorme Verunreinigung anzusehen. Sie wird durch Titration der alkoholischen Seifenlösung mit n. Alkali bestimmt und ist leicht an der trüben Beschaffenheit der wässerigen Seifenlösungen zu erkennen.

*Schmelz- und Erstarrungspunkt.* Die Bestimmung des Schmelzpunktes wird in sehr verschiedener Weise ausgeführt,

<sup>1)</sup> Heermann, Chem.-Ztg. 1904, 53.



da die Ansichten darüber geteilt sind, welche Temperatur als Schmelztemperatur zu bezeichnen ist: diejenige, bei welcher das Fett flüssig zu werden beginnt; jene, bei welcher es vollkommen klar wird; oder bei welcher nur ein bestimmter Grad des Erweichens stattfindet. Diese uneinheitliche Auffassung rührt daher, daß das Schmelzen der Fette meist nicht scharf eintritt, sondern daß innerhalb eines größeren Temperaturintervalles nach und nach Verflüssigung und gleichzeitig Aufhellung der Masse erfolgt. Der am deutlichsten wahrnehmbare Endpunkt dieses Prozesses ist die erreichte vollständige Durchsichtigkeit des Fettes; dieser Punkt sollte, weil er scharf kenntlich ist, allgemein als der Schmelzpunkt bezeichnet werden (Wolfbauer, Ulzer). Das Fett bzw. die Fettsäure, die der Schmelzpunktsbestimmung unterworfen wird, soll absolut trocken und mindestens schon 24 Stunden vorher sich im erstarrten Zustande befunden haben.

Anders verhält es sich mit dem viel wichtigeren Erstarrungspunkt oder dem „Titer“. Beim Erstarren der geschmolzenen Fettsäure (z. B. Stearinsäure) wird die „Schmelzwärme“ frei; die Temperatur, die beim Erkalten der Fettsäure bis zu einem gewissen Punkte gesunken war, bleibt dann einige Zeit konstant und sinkt von da an wieder weiter. Das Fett erstarrt während des Konstantbleibens; die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt. Bei manchen Fetten (besonders Triglyceriden) steigt sogar die Temperatur mit Beginn des Erstarrens. In solchen Fällen wird das Maximum der Steigung als Erstarrungspunkt bezeichnet. Erst nach völligem Erstarren der Masse beginnt die Temperatur wieder zu sinken.

Einige Fette (Rindertalg usw.) haben überhaupt keinen eigentlichen Erstarrungspunkt, indem die Temperatur um einige Grade steigt, aber nicht konstant wird. Solche Fette verhalten sich wie Mischungen, indem durch das Erstarren eines Teiles des Fettes das flüssig Gebliebene eine andere Zusammensetzung erhält. Man zieht deshalb vor, den Erstarrungspunkt der aus dem Fett abgeschiedenen Fettsäure zu bestimmen.

Die üblichen Methoden der Erstarrungspunktbestimmung sind diejenigen nach Dalcian, Finkener, Wolfbauer und Shukoff. Die nach beiden letzten Autoren erhaltenen Resultate stimmen vollständig überein und dürften wohl als exakteste bezeichnet werden können.

Shukoff<sup>1)</sup> benutzt für ganz genaue Bestimmungen einen Apparat, der aus einem 3 cm weiten und 11 cm hohen zylindrischen Gefäß besteht, das in ein anderes 5 cm weites eingeschmolzen ist; zwischen den beiden Gefäßen ist eine Crookesche Leere hergestellt, so daß das innere Gefäß vom sog. Dewarschen Vakuummantel umgeben ist (s. Fig. 4). Das innere Gefäß wird mit der klar geschmolzenen Substanz beschickt und mittels eines Korkstopfens ein in  $1/5^{\circ}$  geteiltes Thermometer eingeführt. Etwa  $5^{\circ}$  oberhalb des mutmaßlichen Erstarrungspunktes fängt man an, den Apparat stark von oben nach unten zu schütteln, bis der Inhalt deutlich trübe wird, die Erstarrung also beginnt. Je nach der Substanz bleibt die Temperatur beim Erstarren entweder konstant (a) oder sie beginnt zu steigen und erreicht ein Maximum (b), auf welchem sie einige Zeit stehen bleibt. Die konstante Temperatur bzw. das Maximum der Temperatursteigung entspricht dem Erstarrungspunkt. — Der Vakuummantel kann auch umgangen werden, indem ein kleines Fläschchen von  $2\frac{1}{2}$ —3 cm Durchmesser mittels eines Korkstopfens in einem weithalsigen Pulverglas befestigt wird (s. Fig. 5). Die mit diesem Apparat erhaltenen Resultate weichen um höchstens  $0,1^{\circ}$  von den mit dem Vakuumapparat erhaltenen ab. In dieser Form kommt der Shukoffsche Apparat dem Wolfbauerschen sehr nahe. Die Apparate sind von Franz Hugershoff, Leipzig, zu beziehen.



Fig. 4.



Fig. 5.

Bei Fetten, die bei Zimmertemperatur nicht erstarren, muß von außen gekühlt werden. Oder man bedient sich einer Kühlflüssigkeit, welche von dem äußeren Mantel aufgenommen wird. Die Temperatur dieser Kühlflüssigkeit darf bei ganz genauen Bestimmungen nur  $2$ — $3^{\circ}$  unter dem Erstarrungspunkt des Fettes liegen. Bei Oleinsäure kann man einfach Eiswasser nehmen.

### Paraseife PN.

Diese Seife wird von den Farbwerken Höchst durch teilweise Neutralisation von Ricinusölsäure mit Ammoniak erhalten. Die

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1901, 1111.

Untersuchung derselben geschieht wie bei Türkischrotöl. Die Paraseife hat als Zusatz zur Naphtholpräparation beim Färben und Drucken von Paranitranilin ausgedehnte Verwendung gefunden.

### **Softenings.**

Unter dieser Bezeichnung kommen Präparate in den Handel, welche Emulsionen von Öl in Seife sind, vielfach mit Glycerin, Wasserglas und Stärke versetzt. Man unterscheidet Natron- und Kalisoftenings. Für erstere eignet sich Olivenöl, für letztere Talg als freies Fett. Man gibt auf 3 T. trockene Seife 1 T. Öl und 7 T. Wasser und stellt die Mischung her, indem man eine warme Alkalilösung zu einem Überschuß von Öl gibt, so daß neutrale Seife nebst überschüssigem Öl resultiert. Zuletzt wird unter Rühren gekocht. Oder man gibt zu einer Seifenlösung unter Erwärmen Öl zu und treibt zum Kochen.

*Chloröl* wird durch Mischen von Ricinusöl mit Chlorkalklösung bereitet; auf 1 T. Ricinusöl kommt 1 T. Chlorkalklösung 2° Bé. Diese Präparation wird den Alizarinrotdruckfarben beigegeben, wodurch ein lebhaftes Rot erzielt wird.

### **Bastseife.**

Die Bastseife bildet keinen Handelsartikel; sie wird in Seidenfärbereien durch Entbasten der Seide mit Seife gewonnen und ihre Qualität hängt von der Konzentration, der Qualität der Seife und der Beschaffenheit des Seidenbastes ab. Sie wird als Egalisierungsmittel, meist mit Säure gebrochen, in der Seiden- und Schappgefärberei benützt. Ein vollgültiger Ersatz für dieselbe existiert bis heute nicht, obwohl vielfach versucht worden ist, dieselbe durch Mischungen von Seife, Leim usw. zu substituieren.

## **Türkischrotöle, Sulfonierte Öle.**

Unter dem Namen der „Türkischrotöle“ oder der „Rotöle“ kommen sehr verschiedenartige Produkte in den Handel. Das echte Rotöl wird durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ricinusöl gewonnen. Es gelangen aber auch Fabrikate aus Olivenölen, Cottonöl, Cocosöl, Rüböl, Oleinsäure u. a., sowie

Mischungen derselben mit Ricinusöl unter demselben Namen in den Handel. Die Hauptbestandteile des echten Rotöls sind Ricinusölsäure, Ricinusölschwefelsäure und Oxyölsäuren an Natrium oder Ammonium gebunden. Die sulfonierten Fettsäuren gelten als die wertvollsten, wenngleich manche Handelsmarken frei oder nahezu frei von denselben sind.

Die Untersuchung geschieht ähnlich wie bei Seifen, mit dem Hauptunterschiede, daß der partiellen Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser Rechnung getragen werden muß.

Vorprüfung. Mit 10 Volumen Wasser soll das Türkischrotöl eine vollkommene Emulsion geben, aus der sich erst nach längerem Stehen Öltröpfchen ausscheiden dürfen. Die Emulsion soll gegen Lackmus schwach sauer reagieren. Bei alkalischer Reaktion wird vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert. In Ammoniak soll sich ein gutes Öl in jeder Konzentration klar lösen und nur bei starker Verdünnung trübe erscheinen (dissoziieren).

Wasser. Der Wassergehalt kann nach Stein bestimmt werden, indem ca. 10 g Öl mit etwa 25 g reinen trockenen Waxes zusammengesmolzen, 75 cem gesättigte Kochsalzlösung zugesetzt werden, der Wackskuchen getrocknet und aus der Gewichts Zunahme desselben das „wasserfreie Öl“ und daraus der Wassergehalt berechnet wird.

Gesamtfettsäuren. Man tariert einen Porzellantiegel von etwa 150 cem Inhalt mit einem Glasstab, wägt alsdann 3—4 g Öl hinein, rührt mit 20 cem Wasser an und setzt bei trüber Lösung Ammoniak bis zur Rötung eines zugegebenen Tropfens Phenolphthalein zu. Nun gibt man 30 cem verdünnte Schwefelsäure (1:4), sowie 5—8 g Hartparaffin (ev. auch reine Stearinsäure, weniger gut Wachs) zu und erhitzt so lange zum schwachen Sieden, bis sich die Ölschicht klar abgeschieden hat. Dann läßt man erkalten, verfährt wie bei Seife (s. S. 303) und wägt. Das Mehrgewicht des Paraffins entspricht den Gesamtfettsäuren. Die so erhaltene Totalfettmenge beträgt weniger als das im Wasser aufgelöste Öl, und zwar um die beim Kochen mit Salzsäure abgespaltene Menge von Schwefelsäure<sup>1)</sup>.

Neutralfett. 30 g der Probe werden in 50 cem Wasser gelöst, mit 20 cem Ammoniak und 30 cem Glycerin versetzt und

<sup>1)</sup> Lunge-Lewkowitsch, III. S. 224.

2–3 mal mit je 100 cem Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser gewaschen, der Äther aus einem gewogenen Kölbchen abdestilliert und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

**Sulfonierte Fettsäuren.** 5 g der Probe werden in einem Erlenmeyerkolben mit 30 cem verdünnter Salzsäure (1:5) 40 Minuten lang unter häufigem Schütteln gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit Hartparaffin versetzt, kurze Zeit wie oben gekocht, filtriert und im Filtrate die Schwefelsäure durch Ausfällen mit Bariumchlorid bestimmt. Von dem so erhaltenen Schwefelsäuregehalt wird die als Sulfat vorhandene Schwefelsäure (s. u.) in Abzug gebracht und der Rest durch Multiplikation mit 4,725 als Ricinolschwefelsäure erhalten (80 T.  $\text{SO}_3 = 378$  T. Ricinolschwefelsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ).

**Sulfat.** Eine gewogene Menge der Probe wird in Äther gelöst, 2–3 mal mit wenigen cem gesättigter, schwefelsäurefreier Kochsalzlösung ausgeschüttelt, die Auszüge vereinigt, verdünnt, filtriert und in dem Filtrat die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt. Es wird so nur die an Natrium und Ammonium gebundene Schwefelsäure erhalten.

Gesamtalkali wird wie in Seifen durch Zersetzung mit gemessener überschüssiger Säure und Hartparaffin und Rücktitration der Restschwefelsäure bestimmt.

**Ammoniak- und Natronbase.** Ca. 10 g Öl werden in wenig Äther gelöst und viermal mit je 5 cem verdünnter Schwefelsäure (1:6) ausgeschüttelt. Zur Bestimmung des Ammoniaks werden die sauren Auszüge in bekannter Weise mit Kalilauge destilliert und das übergehende Ammoniak in genau abgemessener Normalsäure aufgefangen. Zur Bestimmung des Natriums wird in einer Platinschale eingedampft, dann die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht, schließlich unter Zusatz von Ammoniumsulfat geglüht und das Natriumsulfat gewogen.

**Natur des Öles.** Zur näheren Charakterisierung des Öles wird die Acetylzahl und die Jodzahl des Gesamtfettes bestimmt. Liegt ein Produkt aus reinem Ricinusöl vor, so wird die Acetylzahl von 125 oder mehr, die Jodzahl von 70 oder etwas niedriger gefunden. Bei Abweichungen von diesen Zahlen, besonders bei niedrigerer Acetylzahl, kann auf fremde Öle geschlossen werden.

**Technischer Versuch.** Man überzeugt sich außerdem durch einen praktischen Versuch von der Wirkungsweise des Präparates.

**Anwendung.** In der Türkischrotfärberei und -Druckerei. Weniger in der Appretur von Seiden-, Halbseiden- und Baumwollstoffen; in der Färberei als egalisierender Zusatz statt Seife; zum Netzen der Ware statt Monopolseife.

### Monopolseife.

Die „Monopolseife“ ist ein der Firma Stockhausen und Traiser in Krefeld patentiertes<sup>1)</sup> Produkt aus sulfoniertem Ricinusöl und Natronlauge von gelblich-braunem Aussehen und schmierseifenartiger Konsistenz. Sie löst sich klar in Wasser und reagiert gegen Phenolphthalein schwach sauer. Zur Neutralisation sind für 1 g Monopolseife 0,5 cem n. Lauge erforderlich. Der Fettgehalt, auf sulfonierte Fettsäure berechnet, beträgt ca. 80%. Das Produkt wird durch verdünnte Säuren, wie sie in der Färberei meist gebraucht werden, nicht unter Fettausscheidung zersetzt, ebenso wird die Seife nicht leicht durch Salze ausgeschieden und durch kalkhaltiges Wasser nicht gefällt.

**Alkali.** 10 g Monopolseife werden in 75 cem Wasser gelöst, mit 20 cem Schwefelsäure (1 : 1) zersetzt und so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die Fettsäure klar auf der Oberfläche schwimmt. Dann wird in eine gewogene Platinschale filtriert und bis zur neutralen Reaktion mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird eingedampft, abgeraucht, schließlich gegläht und der Rückstand als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gewogen (Gesamtalkali). Eine zweite Probe wird in Alkohol gelöst, wobei das in geringen Mengen vorhandene Glaubersalz ungelöst bleibt. Man filtriert, wäscht den Rückstand bis zur völligen Entfernung der Seife mit heißem Alkohol und bestimmt durch Lösen des Filtrerrückstandes in heißem Wasser direkt als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder als Bariumsulfat (= Alkalisulfat). Die Differenz von Gesamtalkali und Alkalisulfat ergibt, als  $\text{Na}_2\text{O}$  berechnet, den Gehalt an gebundenem Natron.

**Schwefelsäure.** Man löst 5 g Monopolseife in 50 cem Wasser und kocht so lange mit 10 cem reiner Salzsäure am Rückflußkühler, bis sich die Fettsäure klar abgeschieden hat. Nach

<sup>1)</sup> D. R. P. 113 433, 126 541, 128 691, 129 844.

dem Filtrieren und Neutralwaschen des Filterinhaltes wird in dem Filtrate die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und als Gesamtschwefelsäure,  $\text{SO}_3$ , berechnet. Eine zweite Probe wird wie bei der Alkalibestimmung mit Alkohol behandelt, das gefundene Glaubersalz bzw. Bariumsulfat als  $\text{SO}_3$  berechnet (=Sulfatschwefelsäure) und aus der Differenz von Gesamtschwefelsäure und Sulfatschwefelsäure der an Fettsäure gebundene Schwefelsäuregehalt erhalten.

Gesamtfett. Die Totalfettmenge wird wie bei Türkischrotöl bestimmt. Ebenso kann der an Schwefelsäure gebundene Anteil des Fettes wie bei Rotöl durch Multiplikation mit 4,725 und hieraus der nicht sulfonierte Fettanteil berechnet werden.

Anwendung. Als Zusatz zur Abkoch-, Bleich-, Farb- und Avivageflotte; als Grundierung für Paranitranilin und Türkischrot (Färbung und Druck); als Appreturmittel; als Zusatz zur Druckmasse, als Walkseife u. a. m.

### Monopolseifenöl.

Das „Monopolseifenöl“ von Stockhausen und Traiser<sup>1)</sup> wird aus Monopolseife durch besondere Bearbeitung unter Zusatz fetthaltiger Substanzen hergestellt. Es stellt ein bräunliches Öl dar und bildet mit Wasser eine beständige weiße Emulsion, die auf Zusatz einer geringen Menge Alkali in klare Lösung übergeht. Der garantierte Fettgehalt beträgt 95%. Es kann wie Monopolseife analytisch bestimmt werden. Vorhandenes Neutralfett wird wie bei Türkischrotöl durch Ausäthern ermittelt.

Anwendung. Als Zusatz zur Farb- und Avivageflotte; als weichmachendes Mittel.

### Tetrapol.

Das „Tetrapol“ von Stockhausen und Traiser<sup>2)</sup> stellt gleichfalls ein Monopolseifenpräparat dar, und zwar eine besondere Kombination von Monopolseife mit Tetrachlorkohlenstoff. Es ist eine klare, gelbe Lösung, die sich klar in Wasser löst. Der Gehalt an Tetrachlorkohlenstoff beträgt 12–16%. Die Reaktion einer konzentrierten Lösung ist neutral, der stark verdünnten Lösungen schwach alkalisch.

<sup>1)</sup> D. R. P. 159 220.

<sup>2)</sup> D. R. P. 169 930.

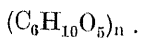
Der Gehalt an Tetrachlorkohlenstoff kann durch Destillation (der mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Lösung) mit Wasserdämpfen bestimmt werden, der Gehalt an Monopulseife wie bei dieser selbst.

Anwendung. Als vorzügliches Mittel zum Entfernen von Ölen und Fetten aller Art aus Geweben und Fasern; als Waschmittel für Tuche, Buckskins, Trikots u. a. m.



## Verdickungsmittel.

### Stärke.



Durch chemische Untersuchung läßt sich der Ursprung einer Stärke nicht bestimmen. Nur bisweilen läßt sich die Natur der Stärke bzw. Mehle durch Reste der verwendeten Rohmaterialien chemisch feststellen. So läßt sich z. B. kleberhaltige von kleberfreier Stärke nach Böttger durch die Schaumprobe unterscheiden. Man erhitzt 1 g Stärke mit 180 cc Wasser zum Sieden und rührt kräftig um. Enthält die Stärke auch nur geringe Mengen Kleber, so entsteht ein bleibender Schaum, wenn das Sieden aufhört; bei kleberfreier Stärke vergeht der Schaum, sobald das Sieden nachläßt. Der Kleber enthält (im Gegensatz zur reinen Stärke) Stickstoff und demnach kann kleberhaltige Stärke auch durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen werden. — Ferner kann Arrowroot neben Kartoffelstärke nachgewiesen werden. Es wird 1 T. Stärke mit 10 T. eines Gemisches von 2 T. Salzsäure und 1 T. Wasser 10 Minuten lang geschüttelt; war Arrowroot vorhanden, so lagert sich die Stärke vollständig ab; ist Kartoffelstärke zugegen, so bildet sich eine gallertartige, nach frischen Bohnen riechende Masse. — Es ist weiter versucht worden, verschiedene Stärkearten mittels Joddämpfen zu unterscheiden<sup>1)</sup>. Die zu untersuchenden Stärkeproben (aus geschlichteten oder appretierten Fasern sowie von Schlichte- und Appreturmitteln) bringt man auf eine Glasplatte, gibt dazu auf einem Uhrglas einige Krystalle Jod und bedeckt mit einer Glocke. Nach 24 Stunden wird Maisstärke dunkelviolet, Weizenstärke taubengrau, Kartoffelstärke gelblichgrau, Sago hellbraun.

Die gewöhnliche Untersuchung einer Stärke beschränkt sich auf den Wassergehalt, den Aschengehalt, den Säuregehalt, einen technischen Versuch und vor allem auf die mikroskopische Besichtigung.

<sup>1)</sup> Industr.-Ges. Rouen, Sitzung v. 14./10. 1904; Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 348.

**Wassergehalt.** Der Wassergehalt der Stärke ist ein sehr schwankender und kann bei längerem Lagern an feuchter Luft bis zu 35% steigen, während der normale Feuchtigkeitsgehalt für Kartoffelstärke 16–18%, für Weizenstärke 14–16% beträgt. Als zulässig wird im allgemeinen ein Wassergehalt von 20% bzw. 18% angenommen.

a) Direkte Trocknung. Ca. 10 g Stärke werden zuerst eine Stunde bei 40–50°, dann ca. 4 Stunden bis zum konstanten Gewicht bei 120° getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt.

b) Alkoholmethode von Scheibler<sup>1)</sup>. Die Methode ist gegründet auf der empirisch gefundenen Tatsache, daß 1 T. Stärkemehl von 11,4% Feuchtigkeit mit 2 T. Alkohol von 90 Vol. % (= 0,8339 sp. G.) zusammengebracht, sich gegenseitig kein Wasser zu entziehen vermögen, also gewissermaßen gleichgradig hydropisch sind; bei feuchterer Stärke wird diese entwässert und der Alkohol verdünnt; trockenere Stärke wird feuchter und der Alkohol konzentrierter. Nach Scheibler werden 41,7 g Stärke in einem luftdicht schließenden Glase abgewogen, mit 100 ccm Alkohol von 90° Tr. (= Vol. %) übergossen, innerhalb einer Stunde öfters umgeschüttelt, durch ein trockenes Filter filtriert und das sp. G. des Filtrates bestimmt. Der Wassergehalt der Stärke resultiert dann direkt aus folgender Tabelle.

% Wasser	Sp. G. des Alkohols	% Wasser	Sp. G. des Alkohols	% Wasser	Sp. G. des Alkohols	% Wasser	Sp. G. des Alkohols
0	0,8226	13	0,8358	26	0,8493	39	0,8603
1	0,8234	14	0,8370	27	0,8502	40	0,8612
2	0,8243	15	0,8382	28	0,8511	41	0,8620
3	0,8253	16	0,8394	29	0,8520	42	0,8627
4	0,8262	17	0,8405	30	0,8529	43	0,8635
5	0,8271	18	0,8416	31	0,8538	44	0,8643
6	0,8281	19	0,8426	32	0,8547	45	0,8651
7	0,8291	20	0,8436	33	0,8555	46	0,8658
8	0,8300	21	0,8446	34	0,8563	47	0,8665
9	0,8311	22	0,8455	35	0,8571	48	0,8673
10	0,8323	23	0,8465	36	0,8579	49	0,8680
11	0,8335	24	0,8474	37	0,8587	50	0,8688
12	0,8346	25	0,8484	38	0,8595		

<sup>1)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 192, 504.

**Aschengehalt.** Reine Stärke enthält etwa 0,8–1% Asche. Verunreinigungen durch Sand, Gips, Kreide, Schwerspat, Ton u. a. m. werden in der Asche qualitativ und quantitativ nachgewiesen. Zu demselben Resultat gelangt man durch Verzuckerung der Stärke mittels Malzaufguß oder besser Diastafor (s. S. 329), wobei die mineralischen wasserunlöslichen Fremdkörper ungelöst zurückbleiben und durch Filtration getrennt werden können. — Cailletot schüttelt 4–5 g feingepulverte Stärke mit Chloroform. Die spezifisch leichtere Stärke schwimmt dann oben auf, während die meisten Fremdkörper als schwerere Stoffe zu Boden sinken (normalfeuchte Stärke hat etwa das sp. G. 1,4; Chloroform 1,526; absolut trockene Stärke 1,65).

**Organische Fremdkörper** bestehen aus sog. Stippen, welche von Kohlenstaub, Ruß, Staub, Kartoffelschalenresten, Pilzmycel, abgestorbenen Algen, Holzteilchen, Fäden von Sackleinwand u. ä. herrühren. Diese bleiben bei Anwendung von Diastafor oder Malzauszug nach Verkleisterung der Stärke ungelöst zurück. Durch Betrachtung unter dem Mikroskope bei 300facher Vergrößerung wird leicht die Art der Stippen erkannt. Ebenso kann die Stippenzahl auf 1 cem berechnet werden.

**Säuregehalt.** Man bringt auf eine glattgestrichene Stärkeprobe 1–3 Tropfen (auf Bordeauxweinfarbe) verdünnte Lackmuslösung. Wird die Stärke zartblau oder dunkelviolet, so ist sie säurefrei; wird sie weinrot, so ist sie sauer; wird sie ziegelrot, so ist sie stark sauer (Schwefelsäure, Gärungs-Milchsäure).

Zur Bestimmung der Säure werden nach Saare 25 g Stärke mit 30 cem Wasser zu einem Brei angerührt und unter starkem Umrühren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge titriert, bis ein Tropfen der Stärkemilch, auf Filtrierpapier aufgetragen, durch Lackmuslösung nicht mehr rot gefärbt wird. Bei Verbrauch bis zu  $1\frac{1}{4}$  cem  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge wird die Säure als „zart sauer“, bis 2 cem als „sauer“ und bei mehr als 2 cem als „stark sauer“ bezeichnet.

**Säuerungsversuch.** 50 g Stärke werden mit Wasser verköcht und der Kleister auf 1 kg aufgefüllt. Man läßt mehrere Tage stehen und prüft (am besten neben einem Parallelversuch mit haltbarem Stärkekleister) täglich mit Lackmuspapier. Diejenige Stärkesorte, welche am längsten neutral bleibt, nicht schimmelt oder Pilzvegetationen aufweist, sowie nicht zerrinnt, ist die beste.

**Technische Versuche.** Die verschiedenartigsten praktischen Stärkeprüfungen (Wiesner, Schreib, Brown und Heron, Dafert, Thomson<sup>1)</sup> u. a.) erfüllen nicht ihren Zweck und können zu leicht auf Irrwege leiten. Einzig maßgebend für den Praktiker kann nur ein technischer Appretur- oder Druckversuch sein. Es werden beispielsweise mit empfindlichen Farbstoffen (Benzopurpurin, Türkischrot, Blauholzschwarz u. a.) vorgefärbte oder auch gebleichte Stoffe (bei Weizenstärke) mit der fraglichen Stärke auf einer Klotzmaschine, Riegelappreturmaschine o. ä. behandelt, getrocknet und geprüft. Bei der Prüfung ist auf den Griff, die erzielte Steifung, die Farbenbeeinflussung, den Gesamthabitus zu achten und das Ergebnis mit auf gleiche Weise vermittels Typestärke hergestelltem Muster zu vergleichen. Die Versuche lassen sich nur in einem technischen Betriebe oder entsprechend ausgerüsteten Versuchslaboratorium ausführen und sind nur von geschulten Fachleuten auszuführen und zu beurteilen.

**Mikroskopische Prüfung.** Die spezifischen morphologischen Eigentümlichkeiten der Stärkekörner verschiedener Provenienz, sowie deren verschiedene Dimensionen werden am sichersten und schnellsten vermittels des Mikroskopes erkannt. Hierbei werden ebenfalls Verunreinigungen nachgewiesen und quantitativ ziemlich sicher geschätzt<sup>2)</sup>. Die wichtigsten Stärkesorten sind folgende (s. a. mikroskopische Abbildungen Taf. III).

**Kartoffelstärke.** Die Stärkekörner sind eiförmig, im Querschnitt kreisrund, oft regelmäßig konstruiert, selten zusammengesetzt. Die jungen Körner sind kugelig, der Kern exzentrisch, meist am schmalen Kornende liegend.

**Weizen-, Roggen- und Gerstenstärke.** Diese zeigen untereinander sehr große Übereinstimmung und sind schwer zu unterscheiden. Man findet große und kleine Körner ohne Zwischengröße. Die großen sind linsenförmig, die kleinen kugelig. Der Kern ist selten direkt zu erkennen, aber häufig durch Risse angedeutet.

<sup>1)</sup> Lange-v. Eckenbrecher, III. S. 516.

<sup>2)</sup> Näheres bei Nägeli, Die Stärkekörner; J. Wiesner, Technische Mikroskopie; J. Möller, Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel; J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel; Hager-Mez., Das Mikroskop und seine Anwendung. Letzterem Werk sind die auf Tafel III befindlichen Abbildungen zum größten Teil entnommen.

Reisstärke besteht aus einfachen und zusammengesetzten Körnern, welche aus 2–100 Teilkörnern bestehen. Jedes Teilkorn ist meist fünf- oder sechseckig, manchmal dreiseitig. An Stelle des Kernes befindet sich eine große polygonale, manchmal sternförmige Höhle.

Maisstärke bildet einfache, zusammengesetzte oder Bruchkörner. Im äußeren hornigen Teil des Maiskornes liegen die Körner dichtgedrängt nebeneinander; im inneren, mehligem Teil ist die Mehrzahl der Körner einfach, manche bestehen aus 2 bis 7 Teilkörnern. Die einfachen Körner stimmen im Bau miteinander überein, sie sind kugelig oder ellipsoid. Die meisten Körner zeigen einen Kern.

Haferstärke bildet gleichfalls einfache oder zusammengesetzte Körner; im letzteren Falle sind meist 20–70 Teilkörner (bis zu 300) zu ellipsoidem Konglomerat verbunden. Das Teilkorn ist meist drei- bis sechseckig. Die einfachen Körner haben eine runde oder tonnenförmige Gestalt.

Anwendung. In der Appretur und im Zeugdruck zur Steifung und Verdickung von Farb- bzw. Drucklösungen in gleich ausgedehntem Maße. In der Färberei zum Verdicken von Klotzbrühen, zum Avivieren usw.

### **Ozonstärke.**

Unter dem Namen „Ozonstärke“ kommt eine besondere dextrinartige, wasserlösliche Stärke in den Handel. Sie ist von blendend weißer Farbe und löst sich in heißem Wasser, ohne dicken Kleister zu bilden, zu einer klaren Flüssigkeit von sehr geringer Klebkraft. Die Lösung reagiert gegen Jod wie Stärkekleister. Die Untersuchung der Ozonstärke geschieht wie bei Stärke und kann sich auf Wasserlösliches, Feuchtigkeitsgehalt, Aschengehalt, Wirksamkeit, mikroskopische Beschaffenheit usw. erstrecken.

Anwendung. Wegen der geringen Verdickungsfähigkeit wird die Ozonstärke nur für einzelne Zwecke der Appretur, Schlichterei und Avivage angewandt.

### **Mehle.**

Die Mehle sind die aus den Rohstoffen aufgeschlossenen, pulverigen und körnigen, von Geweberesten teilweise oder nahezu

ganz befreiten Körper. Die chemische Untersuchung bezieht sich auf die Ermittlung des Wassergehaltes, die Menge der stickstoffhaltigen und -freien Substanz und insbesondere auf den Aschengehalt. Der Wassergehalt soll 18% nicht überschreiten; bei 15% ballt sich das Mehl (zwischen den Händen gedrückt). Der Aschengehalt feinsten Mehle beträgt 0,5–1%, mittelfeiner 1–2% und grober Mehle 2–3%. Kreide, Marmorpulver, Gips u. a. werden wie bei Stärke nachgewiesen. Feinstes Weizenmehl hat 10% Kleber, ca. 70% Stärke, 0,5% Asche, gröberes — 11–12% Kleber und 1% oder mehr Asche.

Bei der sonstigen Prüfung der Mehle ist zu achten auf: Farbe, Glanz, Feinheit, Griff, Geruch, Geschmack und mikroskopische Beschaffenheit. Der Glanz muß lebhaft sein, der Griff und die Feinheit dürfen kein staubartiges, sondern ein körnig-feinpulvriges Produkt nachweisen. Der Griff darf nicht schlüpfrig sein, der Geruch ist eigenartig, aber nicht unangenehm. Dampfiger, muffiger Geruch verrät brandiges, schimmeliges oder durch tierische Parasiten verdorbenes Mehl. In feuchtem Mehl entwickeln sich häufig Schimmelpilze. Die Mehlmilbe, die Mehlmotte, die Larven des Mehlkäfers sind Parasiten, die das Mehl verderben. Solches Mehl ballt sich zu Klümpchen und hat einen üblen süßlich-bitterlichen, kratzenden Geschmack. Gutes Mehl schmeckt nach frischem Kleister. Die mikroskopische Untersuchung läßt zellige Organe, die Form und Größe der Stärke- und Kleberkörner, sowie Brandpilzsporen, Kornrade, Parasiten usw. auffinden.

Anwendung. Das Mehl, besonders Kartoffel- und Weizenmehl, wird vielfach in der Appretur als Steifungsmittel verwandt; es wirkt anders als Stärke und kann nicht als vollkommenes Substitut der letzteren dienen.

### **Dextrin und Dextrinierungsprodukte<sup>1)</sup>.**

Durch Behandeln von Stärke mit verdünnten Säuren oder durch längeres Erhitzen auf 200–260° entsteht das Dextrin, das je nach der Darstellung und der Höhe der angewandten Temperatur ein weißes, gelbes bis braunes Pulver bildet, welches unter Namen wie Dextrin (aus Kartoffelmehl), gebrannte Stärke (aus

<sup>1)</sup> Näheres über die Untersuchung der Handelsdextrine s. Hanofsky, Mitteil. d. k. k. technol. Gewerbemuseums in Wien 1889; Chem.-Ztg. Rep. 1890, 148.

Weizenstärke), britischer Gummi (aus Maisstärke hergestellt), künstlicher Gummi, Stärk gummi, Röstgummi, Dampf gummi, Gommeline, gomme d'Alsace, Leiogomme (aus Kartoffelmehl) u. ä. in den Handel gelangt. Vermittels verdünnter Salpetersäure hergestelltes weißes Dextrin wird auch Krystallgummi, das mit Malzauszug bereitete Dextrin in Lösung — Dextrinsirup oder Gummisirup genannt.

Reines Dextrin darf nicht hyroskopisch sein, sondern soll trocken, geruchlos, schwach fade schmeckend, leicht zerreiblich, in einem gleichen Volumen Wasser löslich und in Alkohol unlöslich sein. Es muß mit Wasser eine möglichst farblose, klare, neutral reagierende Lösung geben, welche mit Jodlösung sich nicht blau färbt (Stärke), durch Kalkwasser nicht getrübt wird (Oxalsäure), durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt wird (lösliches Stärkemehl), mit Bleiessig keinen Niederschlag geben darf (Gummi arabicum, Pflanzenschleim), und Fehlingsche Lösung kaum reduziert (Maltose).

Quantitativ können bestimmt werden:

Der Wassergehalt durch Trocknen von 3–4 g bei 110° bis zum konstanten Gewicht. Der normale Feuchtigkeitsgehalt beträgt etwa 8%.

Der Aschengehalt, der durch Veraschen einer Probe ermittelt wird, beträgt bei reinem Dextrin etwa 0,5%.

Die Acidität wird durch Titration der wässrigen Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali (Phenolphthalein) bestimmt.

Stärkegehalt. 3 g der Probe werden in kaltem Wasser gelöst und die Lösung durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter filtriert. Man wäscht gut mit kaltem Wasser aus, trocknet bei 110° und wägt. Zur Kontrolle kann der Filterinhalt verbrannt und der so erhaltene Aschengehalt in Abzug gebracht werden. Etwaige andere wasserunlösliche, organische Körper werden hierbei mit bestimmt.

Maltose gibt sich schon durch den süßen Geschmack zu erkennen. Zur Bestimmung derselben bedient man sich am besten der gravimetrischen Methode mit Fehlingscher Lösung. Durch eine Vorprobe wird bestimmt, wieviel von der Dextrinlösung (25 : 500) zur Reduktion von 10 cem Fehlingscher Lösung notwendig ist; sodann nimmt man bei dem zweiten Versuch 1–2 cem weniger, verdünnt auf ca. 60–70 cem mit Wasser, kocht genau

4 Minuten, filtriert das Kupferoxydul durch ein mit Asbestfilter versehenes, gewogenes Röhrchen, wäscht mit 300 ccm heißem Wasser und dann mit 20 ccm Alkohol, trocknet bei 120°, erhitzt zum schwachen Glühen, leitet unter gelindem Erwärmen einen Wasserstoffstrom durch, läßt erkalten und wägt. 113 T. Cu entsprechen 100 T. Maltose.

Es kann ferner eine mikroskopische Prüfung vorgenommen werden, die indessen bei stark gefärbten Produkten oft keine Aufschlüsse zu geben vermag; ferner kann ein Säuerungsversuch (wie bei Stärke) und können entsprechende technische Versuche ausgeführt werden.

Anwendung. Als Ersatz des arabischen Gummis in Zeugdruck, in der Appretur und in der Schlichterei verwandt.

### **Glykose, Glucose, Traubenzucker, Sirup.**

Diese Produkte kommen in gelblichen Brocken oder in Sirupform in den Handel. Die Prüfung derselben hat festzustellen: Wassergehalt durch Trocknen bei 100°, anorganische Stoffe durch Verbrennen von 5 g Substanz, Schwefelsäuregehalt, Salzsäuregehalt, Rohrzucker, Dextrin, Invertzucker. Traubenzucker löst sich bei 15° in 10 T. Schwefelsäure ohne Färbung auf, Rohrzucker bräunt die Lösung. Der Traubenzucker löse sich in 20 T. siedendem 90 proz. Alkohol ohne Rückstand auf (Dextrin bleibt ungelöst). Die wässrige Lösung wird durch Jod nicht gefärbt, Dextrin wird rot gefärbt. Der Gehalt an Traubenzucker oder Invertzucker wird aus dem sp. G. der wässrigen Lösungen<sup>1)</sup> durch Polarisation, oder nach einem Reduktionsverfahren mit Fehlingscher Lösung bestimmt<sup>2)</sup>.

Anwendung. Als Verdickungsmittel und Hydroskopium in der Appretur und Schlichterei.

### **Arabisches Gummi, Gummi arabicum.**

Das Gummi arabicum oder arabische Gummi soll unregelmäßige, glänzende und spröde Stücke von weißer, weingelber bis brauner Farbe darstellen, die innen meist von Rissen durchzogen sind. Es muß leicht zu pulvern und darf durchaus nicht hydro-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 454.

<sup>2)</sup> Näheres: Lunge-Lippmann, III. S. 402; Lunge-Ebertz, III. S. 558.



skopisch sein; es muß ferner einen muscheligen, glänzenden Bruch zeigen und mit Wasser eine fast klare, dickschleimige, schwerflüssige, etwas fadenziehende, schwach opalisierende, aber keine zähe oder gallertartige Lösung geben. Diese darf nur schwach sauer reagieren und muß stark klebend sein. Der Geschmack muß fade und schleimig sein.

Das Gummi arabicum ist häufig durch unlösliches Kirschharz, Dextrin usw. verfälscht und mit schwefliger Säure gebleicht. In letzterem Falle ist Schwefelsäure nachweisbar. Ferner wird es oft mit minderwertigerem Senegalgummi verfälscht, oder solches sogar direkt für arabisches Gummi verkauft.

Es muß ferner für Druckereizwecke völlig sandfrei sein und in Lösung nicht zu schnell sauer werden. Ein Säuerungsversuch wird ähnlich wie bei Stärke ausgeführt. 100 g Gummi, in 1 l Wasser gelöst, soll eine ca. 5° Bé starke Lösung ergeben. Asche darf nur in Bruchteilen eines Prozentes enthalten sein.

Nach Liebermann<sup>1)</sup> kann man Verfälschungen durch Senegalgummi und Dextrin folgendermaßen nachweisen. Man versetzt die wässrige Lösung mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfervitriollösung, erwärmt schwach, filtriert und kocht das Filtrat. Deutliche Ausscheidung von rotem Kupferoxydul oder gelbem Hydrat zeigt Dextrin an. — Der durch Fällung mit Kalilauge und Kupfervitriol erzeugte Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und ein großer Überschuß von Alkohol zugesetzt. Man läßt  $\frac{1}{2}$ –1 Tag absitzen, gießt die Flüssigkeit ab, löst die am Boden liegende Gummischeibe in Wasser und setzt einen Überschuß von Kalilauge und Kupfervitriollösung zu. Ballt sich der nun entstehende Niederschlag und steigt in die Höhe, so liegt reines arabisches Gummi vor (die wässrige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb). Bleibt derselbe aber gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt, so ist die Gegenwart von Senegalgummi erwiesen. Färbt sich die wässrige Lösung beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb, so liegt ein Gemenge von arabischem und Senegalgummi vor; färbt sie sich nicht oder nur schwach gelblich, so liegt reines Senegalgummi vor.

Minderwertige Ersatzgummis (Gummi Gheziri u. ä.) in

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1890, 665.

Gummipulvern weist man nach Jettel<sup>1)</sup> nach, indem man das verdächtige Gummi mit der 10fachen Menge heißen Wassers übergießt und unter häufigem Umrühren 3—4 Stunden stehen läßt. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandteile wird die Hälfte der Flüssigkeit abgegossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Prozedur wird binnen einer Stunde noch zweimal wiederholt. Die letzte Mischung scheidet sich schon nach kurzem Stehen in zwei Teile, von welchen der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise läßt sich noch ein Zusatz von 5% genau erkennen.

Technische Versuche. Gutes Gummi darf zarte Farben nicht trüben (z. B. ein zartes Rhodaminrosa nicht gelblich-schmutzig machen), muß sich mit Druckbeizen vertragen, darf nicht gerinnen und muß die nötige Verdickung liefern (100 g : 1 l soll eine Lösung von 5° Bé ergeben).

Anwendung. Im Zeugdruck, besonders Seide- und Halbseidedruck und in der Appretur; seltener zur Avivage.

### Senegalgummi.

Das Senegalgummi bildet im Gegensatz zum arabischen Gummi größere, durchsichtigere, runde Stücke, zeigt seltener Risse, die ihn dann aber bis in das Innere zerklüften und hat im Innern oft tränenartige, große Lufthöhlen. Es ist außen rauher und von geringerem Glanz als arabisches Gummi, weiß bis rötlich-gelb gefärbt und auf dem Bruche großmuscheliger und stark glänzend.

Nach Liebermann bildet das Senegalgummi Stücke von mattem Aussehen (etwa wie geätztes Glas), die jedoch im Innern glänzend und durchsichtig sind. Die Stücke sind meist länglich, gerade oder gewunden, zylindrisch, wurmförmig geringelt, also gewissermaßen maulbeerförmig. Man kann demnach das Senegalgummi schon aus dem Äußeren von dem arabischen unterscheiden.

Ferner unterscheidet es sich vom arabischen Gummi noch dadurch, daß es durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt wird, und durch Borax sehr stark verdickt wird; es ist auch im Wasser schwerer löslich, mehr schleimig und gallertartig — also von geringerer Bindekraft — und gerinnt leichter.

<sup>1)</sup> Lunge-Jettel, II. S. 541.

mit einer Reihe chemischer Präparate. Aus diesen letzten Eigenschaften geht die Minderwertigkeit des Senegalgummi gegenüber dem arabischen Gummi hervor.

Anwendung als Verdickungsmittel wie arabisches Gummi.

### **Tragant, Tragantgummi.**

Das Gummitragant kommt in vielen Sorten in den Handel. Es soll geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig und zähe sein, so daß es nur schwer pulverisierbar ist. Nur ein geringer Teil löst sich in Wasser, das meiste quillt in demselben zu einem nicht klebrigen, aber leimend wirkenden Schleim auf.

Es darf nicht zu rasch sauer werden und keine fremden Bestandteile enthalten (Asche).

Senegalgummi im Tragant weist Planche nach, indem er zu dem Tragantschleim 4—5 Tropfen alkoholischer Guajac-tinktur zusetzt. Bei mehr als 5% Gummi tritt nach einiger Zeit Blaufärbung auf, während reiner Tragant ungefärbt bleibt. — Gummi arabicum wird nach Payet<sup>1)</sup> sicher nachgewiesen, wenn man dem kalten Tragantschleim (1 : 30) ein gleiches Volumen wässriger Guajacollösung (1 : 100) und 1 Tropfen Wasserstoff-superoxyd zugibt und umschüttelt. Gummi arabicum gibt sich durch sofortige Braunfärbung zu erkennen.

Anwendung. In Verbindung mit Kartoffel- und Weizenstärke, Leim, Dextrin usw. für die Appretur halbseidener, seidener, aber auch anderer Gewebe. Ferner wird er auch von Druckern angewendet. Der Tragant wird mehrere Tage bis Wochen kalt in Wasser geweicht und dann eventuell gekocht.

Ein billiges Ersatzmittel für Tragant wird von Boschan angegeben: 20 T. Stärke, 6 T. Leim und 2 T. Glycerin werden in Wasser zusammen heftig verkocht. Ein dem Tragant ähnlicher Stoff ist das Tragasol, das aus der Frucht des Johannisbrotbaumes gewonnen und für Schlichtezwecke empfohlen wird.

### **Pflanzenschleime.**

Außer den erwähnten Gummiarten werden vereinzelt diverse schleimliefernde Pflanzen als Verdickungs- und Füllmittel angewandt. Die wichtigsten derselben sind: Agar-Agar, Car-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 10, 63; Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 253.

ragheen oder irländisches Moos (Europa, Nordamerika, 63% Carragenin), isländisches Moos (Nordeuropa, 70% Lichenin oder Flechtenstärke), Salep (Orient, 48% Schleim, 27% Stärke), Leinsamen, Flohsamen, Funori (japanische Meeresalge) u. a. m. Diese Produkte werden fast ausschließlich nach der äußeren Reinheit und der praktischen Wirksamkeit beurteilt. Bei den hohen Preisen und der meist nicht großen Ausgiebigkeit ist ihre Verwendung eine beschränkte (Appretur von Seidenstoffen). Auch als Füll- und Wasserbindemittel für Seifen benutzt.

### Leim und Gelatine.

Man unterscheidet Knochenleim, Hautleim (oder Lederleim) und Fischleim. Gewisse feinere Sorten, aus besonderem Rohmaterial bereitete und gebleichte Sorten heißen Gelatine, welche fast farblos bis schwach gelblich ist. Knochenleim heißt auch Patentleim, Hautleim — Tischlerleim. Namen wie Kölner Leim, Nördlinger Leim, flandrischer Leim besagen heute nicht mehr viel. Russischer Leim ist durch Zusatz von Knochenasche, Bleiweiß oder Barytweiß undurchsichtig gemacht. Flüssiger Leim ist eine haltbare Leimlösung, welche nicht gelatiniert; sie wird mit Hilfe von Salpetersäure, Essigsäure, Alaun u. ä. Stoffen aus festem Leim bereitet. Alle diese Leime sind tierischen Ursprungs und stickstoffhaltig. Unter „vegetabilischem“ Leim oder Gelatine versteht man verschiedene Pflanzenstoffe, z. B. Agar-Agar u. a.

Prüfung des Leimes. Die Anforderungen, die an einen Leim gestellt werden, können von Fall zu Fall differieren. Bald wird vorzugsweise möglichste Geruch- und Farblosigkeit, bald absolute Neutralität, bald möglichst große Klebkraft und Verdickungsfähigkeit, Trockenfähigkeit usw. verlangt. Im allgemeinen muß der Leim frei von Säure und von der Klärung herrührendem Alaun sein. Ein guter Leim ist ferner nicht zu dunkel gefärbt, läßt sich schwer und sehnig brechen, zeigt gewisse Elastizität und ist nicht hyroskopisch. Der Bruch muß glasartig glänzen; ein splittriger Bruch deutet auf unvollkommen geschmolzene sehnige Teile. In kaltem Wasser darf guter Leim die Form nicht ändern, nur groß aufquellen und selbst nach 48 Stunden nicht zerfließen (reiner Hautleim zerfließt indessen etwas). Bei 48° beginnt der aufgequollene Leim flüssig zu werden und ist bei 50° flüssig. Die Klebkraft des Leimes ist

um so größer, je weniger seine Lösung erhitzt wurde und je besser das dazu verwendete Material war. Der gelöste Leim muß möglichst lange haltbar sein.

Der Leim darf nicht salzig und sauer schmecken. Wird eine genau gewogene Menge Leim 24 Stunden in kaltes Wasser gelegt und dann wieder getrocknet, so ist der Leim um so besser, je mehr er sich dem Anfangsgewicht nähert und umgekehrt.

Es können noch folgende weitere Bestimmungen ausgeführt werden:

**Wasserbestimmung.** 2–3 g Leim werden in fein geraspeltem Zustande bei 110–115° C bis zur Konstanz getrocknet.

**Aschengehalt.** Die Asche gibt Aufschluß darüber, ob Knochenleim oder Hautleim vorliegt. Knochenleimasche schmilzt unter dem Bunsenbrenner; die wässrige Lösung ist neutral, enthält Phosphorsäure und Chlor; Haut- oder Lederleimasche ist unter dem Bunsenbrenner unschmelzbar, enthält viel Ätzkalk, ist stark alkalisch und meist frei von Phosphorsäure und Chlor. Reiner Leim enthält 6–8% Asche.

**Säuregehalt.** 30 g Leim werden mit 80 ccm Wasser übergossen und einige Stunden stehen gelassen, alsdann werden die flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen destilliert, in einer Vorlage gesammelt und sobald 200 ccm übergegangen sind, titriert (schweflige Säure, Salzsäure).

Die nichtflüchtigen Säuren werden in der Leimlösung direkt titriert, wobei saure Salze mitgemessen werden.

**Quellfähigkeit.** Man wägt eine Platte Leim ab, legt sie 24 Stunden lang in Wasser von Zimmertemperatur, nimmt sie alsdann heraus, trocknet sie vorsichtig mit Filtrierpapier ab und wägt wieder. Diese Probe erlaubt ein ungefähres Urteil über den Leimstoffgehalt (Glutin). Je mehr Wasser der Leim bindet, um so gehaltreicher ist er. Ordinäre Leime binden 2–3 T., bessere Hautleime 3–4 T., Gelatine 6–7–8 T. Wasser.

Mineralische Verunreinigungen werden in der Asche gefunden, wobei man besonders auf Blei (von Bleiweiß), Baryt und Kalk zu prüfen hat.

Eine weitere Beurteilung des Leimes ist aus der Viscosität, der Trockenfähigkeit, der Klebkraft hergeleitet worden. Kißling, Fels u. a. haben hierüber umfangreiche Versuche angestellt, ohne daß man heute ganz allgemein jene Ge-

sichtspunkte als maßgebend für die technische Wirksamkeit der Leime anerkannt hat<sup>1)</sup>. Weiter ist der Fettgehalt des Leimes zu verwerfen, welcher nach Fahrion<sup>1)</sup> bestimmt werden kann. Normaler Leim enthält nach Kißling etwa 0,2%, nach Fahrion 0,4—0,5%. Kißling schüttelt die salzsaure Leimlösung mit Petroläther aus, Fahrion bestimmt auf kompliziertere Weise die „Oxysäuren“ mit, welche in Petroläther unlöslich sind.

Technischer Versuch. Außer den genannten Prüfungen werden einige geeignete Appreturversuche ähnlich denjenigen mit Stärke, am besten auf halbseidenem Gewebe ausgeführt. Man wählt empfindliche Benzidinfarbstoffe oder Anilinschwarz, Holzscharz u. ä.

Anwendung. Sehr ausgedehnt in der Appretur, Schlichterei und Avivage, weniger im Zeugdruck. In der Färberei wird Leim bisweilen zur Fixierung von Gerbstoffen angewandt. — Leimartige Stoffe sind auch Hausenblase und daraus hergestellte Präparate.

### Albumin. Eiweiß.

Man unterscheidet Eialbumin und Blutalbumin. Ersteres kommt als wasserlösliches „trockenes Eiereiweiß“ in den Handel; letzteres ist weit billiger und deshalb gebräuchlicher, es kommt in hornartigen, hellgelben bis braunen Blättchen vor. Albumin koaguliert in der Hitze bei über 70°, ferner durch Einwirkung von verdünnten Säuren, von Ton-, Zink-, Bleisalzen usw.

Die Handelsware kann durch wasserunlösliche Bestandteile, Blutfarbstoff und koaguliertes Eiweiß verunreinigt oder durch Zusatz von Gummi, Dextrin, Casein, Leim u. ä. verfälscht sein. Eine Prüfung hat vor allem die Provenienz, die Menge der wasserunlöslichen Bestandteile, den Aschengehalt, den Albumingehalt festzustellen und einen praktischen Druckversuch auszuführen.

Provenienz. Man versetzt die wässrige Lösung mit Äther und schüttelt um. Eialbumin wird gefällt, Blutalbumin nicht.

Unlösliches. Man weicht 3—5 g der Probe in warmem Wasser von 30° auf, rührt bis zur größtmöglichen Lösung, dekantiert und filtriert durch ein bei 110° getrocknetes und ge-

<sup>1)</sup> Näheres: Lange-Jettel, II. S. 523; Chem.-Ztg. 1889, 1667; 1896, 698; Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, Nr. 17.

wogenes Filter. Dann wird gut mit lauwarmem Wasser gewaschen, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen.

**Albumingehalt.** Bei reinen Albuminlösungen kann der Gehalt aus dem sp. G. der Lösungen bestimmt werden. Folgende Tabelle von Witz gibt das Albumin mit einem Wassergehalt von 15% an.

% Eiweiß	Sp. Gew.	% Eiweiß	Sp. Gew.
1	1,0026	25	1,0644
2	1,0054	30	1,0780
3	1,0078	35	1,0910
5	1,0130	40	1,1058
10	1,0261	45	1,1204
15	1,0384	50	1,1352
20	1,0515	55	1,1511

**Gerinnungsprobe.** 1 T. Albumin wird in 40 T. Wasser gelöst, geklärt, 15 ccm der Lösung in ein Reagensglas gebracht und dieses in langsam erhitztem Wasserbade erwärmt. Man notiert den Trübungspunkt und den Gerinnungspunkt. Ersterer soll bei guter Ware bei 50°, letzterer bei 75° liegen. Wenn Trübung erst bei höherer Temperatur eintritt, oder wenn gar beim Kochen des Wasserbades kein richtiges Koagulieren stattfindet, so ist das Produkt zu verwerfen (Cordillot).

**Anwendung.** Es dient in der Zeugdruckerei zur Fixierung unlöslicher Körperfarben und als Beize. Nach einem Patent von Schering sollte es auch zum Erschweren von Seide Verwendung finden, hat sich aber nicht eingeführt. Der hohe Preis der Albumine verbietet eine ausgedehnte Anwendung; ein billigeres Ersatzprodukt ist Bedürfnis.

### **Casein, Lactarin.**

Casein, der Käsestoff der Milch, ist ein Eiweißkörper, der bei der Molkenbereitung gewonnen wird. Die gewöhnliche Handelsware bildet ein gelbliches, krümliges Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in ätzenden Alkalien, Erdalkalien, kohlensaurer Alkalien und besonders Borax löst. Es enthält wie Albumin Stickstoff (15%) und außerdem etwas Phosphor (0,8%) und hat mit Albumin die Eigenschaft gemein, daß es durch Dämpfen koaguliert, aber bei weitem nicht so fest fixiert wird.

Die Prüfung des Caseins erstreckt sich meist auf die Wasserlöslichkeit, Löslichkeit in Alkalien, den Aschengehalt, den Fettgehalt und freie Säure. — Der Aschengehalt des reinsten Caseins beträgt 0,5–1%, technisches Casein soll bis zu 6% Asche enthalten. Zuweilen kommt Kaseinnatrium als Casein in den Handel. Man erkennt es an der Löslichkeit in Wasser und seinem hohen Aschengehalt (Natriumcarbonat). — Zur Ermittlung des Fettgehaltes werden 10 g Casein mit 100 ccm Äther während einer Stunde öfter gut durchgeschüttelt, filtriert, der Äther verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Gutes Casein darf nicht mehr als 0,1% Fett enthalten. — Reines Casein sollte keine freie Säure enthalten, was aber bei Handelsprodukten nicht immer der Fall ist. Man schüttelt 10 g Casein mit 100 ccm Wasser gut durch und prüft das Filtrat; reagiert es sauer, so werden 50 ccm des Filtrates mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali (Phenolphthalein) titriert. Gutes Casein soll hierbei höchstens 0,5 ccm verbrauchen. — Man kann ferner auf Geruch, Farbe, Wassergehalt, Haltbarkeit und Ausnutzungswert prüfen.

Anwendung. Es dient als billigeres Ersatzmittel für Albumin und vereinzelt als Zusatz zu alkalischen Appreturmassen, kann aber das Albumin nicht voll ersetzen.

### Diastafor.

Diastafor ist ein braungelber, maltosehaltiger Sirup aus Spezialmalz von stark enzymatischen, Stärke verflüssigenden Eigenschaften. Es wird nach einem patentierten Verfahren von der Deutschen Diarmalt-Gesellschaft, München, seit kurzem hergestellt und hat sich bereits gut eingeführt<sup>1)</sup>. Der Sirup ist in lauwarmem Wasser löslich und bietet vor dem bekannten Malzverfahren den Vorzug der bequemerer Handhabung und zuverlässigeren Wirkung. Das Produkt ist säure- und fettfrei, gegen alle Fasern und Farbstoffe indifferent und kommt in zwei Marken in den Handel: „Diastafor“ als stark enzymatisches und „Diastafor, Spezialmarke F“ als schwächer enzymatisches Produkt.

Seine Hauptbestandteile sind reduzierende Zucker und Dextrin, dann lösliche Proteide, Aschenbestandteile und etwas organische Säure.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Farben-Industrie 1906, Nr. 13.



Die Wertbestimmung<sup>1)</sup> erstreckt sich vor allem auf die Größe des Stärke-Verflüssigungsvermögens. Dieses wird ausgedrückt durch die Anzahl Gramme von Arrowrootstärke, welche durch 1 g Diastafor eben verflüssigt werden, innerhalb einer Einwirkungsdauer von 30 Minuten, bei 37,6° C. Man verwendet z. B. 100 ccm eines 3proz. Kleisters (= 3 g Stärke), wärmt auf ungefähr 40° im Wasserbade an und setzt dann 0,05 g Diastafor, in etwas Wasser gelöst, zu. Die Temperatur wird zwischen 37° und 38° gehalten. Die Verflüssigung sei beispielsweise in 6 Minuten eingetreten. Das Verflüssigungsvermögen ist dann = 300, d. h. 1 g Diastafor verflüssigt in 30 Minuten 300 g Stärke ( $3 \text{ g} \times \frac{30}{6} \text{ Minuten}$ ) : 0,05 g Diastafor.

Ergänzend kann man auch die Größe des Verzuckerungsvermögens und die Konzentration bestimmen.

Diastafor wirkt am besten in neutralem oder sehr schwach organisch-saurem Medium. Alkalien, starke Säuren, Schwermetallsalze zerstören die Wirksamkeit. Die günstigste Einwirkungstemperatur ist 65–70°. Temperaturen über 75° zerstören die Wirksamkeit.

Bei der Verwendung des Diastafor F für Verdickungs- und Appreturzwecke wird zweckmäßig ein technischer Versuch ausgeführt.

Anwendung. Das Diastafor findet Anwendung zum Verflüssigen von Stärke innerhalb und außerhalb der Faser; also zur Herstellung von Stärkelösungen und zum Entappretieren und Entschlichten von Fasern und Geweben. Zum Entappretieren verwendet man auf 100 l Flotte  $\frac{1}{2}$ –1 $\frac{1}{2}$  kg Diastafor und bearbeitet die Ware 20–40 Minuten lang bei 45–70°. Danach wird lauwarm oder kalt gespült. Ähnlich geschieht die Degummierung von Druckware und von Unterläufern meist mit 1proz. Lösung bei 60–70°. — Bei der Herstellung von nicht konzentrierten Schlichten und Appreturmassen setzt man dem Stärkekleister nach der Verkleisterung, also bei etwa 65° ca. 1% Diastafor zu, rührt 3–4 Minuten um und treibt dann erst zum Kochen, worauf weitere Zusätze beigelegt werden können. Für dicke Schlichten wird die Stärke oder das Mehl mit Wasser von 40° und 2% Diastafor innig verrührt und unter intensivem Rühren auf 70° erwärmt; dann wird aufgekocht, auf 70° ab-

<sup>1)</sup> Privatmitteilung der Deutschen Diamalt-Gesellschaft, München.

gekühlt und nochmals 1% Diastafor zugesetzt. Zur Haltbarmachung der Masse wird mit etwas Carbolsäure, Formalin, Salicylsäure, Chlorzink o. ä. versetzt. Bei der Vorbereitung für Bleicherei und Färberei ist Diastafor als neutrales, die Faser reinigendes Mittel empfohlen und befördert egale Färbungen. Besonders wird das Produkt noch für die Küpenfärberei und den Indigodruck empfohlen. Zur Herstellung von Druckverbindungen wird die Spezialmarke F, zum Entschlichten und gleichzeitigen Färben mit substantiven und Schwefelfarben — die Marke E empfohlen (2–5 g pro 1 Flotte).

### Schlichte- und Appreturmassen.

Die überaus große Zahl von Schlichte- und Appreturmassen des Handels besteht zum Teil aus einfachen Produkten, die durch Verkleistern oder Aufschließen von Stärke mit geringen Zusätzen hergestellt sind, zum Teil aber auch aus sehr komplizierten Kompositionen, deren vollkommene Analyse äußerst schwierig, oft auch unmöglich ist, da die verarbeiteten Rohstoffe in der fertigen Masse nicht mehr identifiziert werden können, zumal sie meist chemischen Umsetzungen unterworfen worden sind, so z. B. der Verwandlung der Stärke in Dextrin, Maltose usw. Zur näheren Orientierung über die Appreturanalyse sei auf die treffliche Anleitung von W. Massot<sup>1)</sup> verwiesen.

Einfache Massen repräsentieren oft nur löslich gemachte Stärke. Solche Verdickungen kommen unter den verschiedensten Namen, von denen die bekanntesten „Apparatin“ und „Pflanzenleim“ sind, vor. Die Löslichmachung geschieht entweder durch Behandlung verschiedener Stärkesorten und Mehlsorten mit überhitztem Dampf unter Druck, oder unter Zuhilfenahme von Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Ameisensäure), von Säuren und Chlor, von Chlor, von Ätznatron. Letztere Verdickung kann durch Verkochen von 50 kg Kartoffelstärke mit 250 l Wasser und 12 kg Natronlauge (36° Bé) erhalten werden. Die überschüssige Lauge wird alsdann ganz oder teilweise mit Säure abgestumpft. Bei diesen Produkten ist vor der jeweiligen

<sup>1)</sup> Näheres: W. Massot, Kurze Anleitung zur Appreturanalyse; Massot: Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 177 und 233, Übersicht über die wichtigeren Appreturmittel und Verfahren der letzten Zeit. — Depierre, Traité élémentaire des apprêts. — Grothe, Die Appretur der Gewebe.

Anwendung immer auf etwaigen Überschuß an Alkali, Säure, Chlor zu prüfen und dieser Überschuß eventuell zu neutralisieren oder unschädlich zu machen. Diese Massen bilden meist eine gummiartige, zähflüssige Verdickung, die allein angewandt, eine harte, trockene und wenig beliebte Steifung erzeugt. Deshalb werden vielfach weitere Stoffe zugesetzt.

Zusammengesetzte Massen enthalten zunächst 1. Binde- oder Steifmittel wie Stärkearten, verkleistert oder aufgeschlossenen, Dextrin, dextrinartige Produkte, Pflanzengummis (arabisches Gummi, Senegalgummi, Tragant), Leim, Pflanzenschleime, Casein usw. Sie können ferner enthalten: 2. Softenings, Mittel zum Weich- und Geschmeidigmachen, wie Fette (Talg, Knochenfett, Wollfett, Cocosnußöl, Palmöl, Ricinusöl, Olivenöl, Olein u. a. m.), Seifen (Kernseifen, Monopoleiseife, Monopoleisenöl, Türkischrotöl, Vegtaseife, Unionseife, Paraseife usw.), Wachsarten, Japanwachs, Walrat, Paraffin; 3. Hydroskopica, Mittel der Ware eine gewisse Feuchtigkeit zu erhalten, wie Glycerin, Acetin, Glucose, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorzink u. a. m.; 4. Füll- und Beschwerungsmittel wie Kochsalz, Glaubersalz, Natronphosphat, Bittersalz, Calciumsulfat, Bariumsulfat, China-Clay (kieselsaure Tonerde), Speckstein (kieselsaure Magnesia) u. a. m.; 5. Antiseptica, Konservierungsmittel, wie Carbolsäure, Salicylsäure, Borsäure, Borax, Ameisensäure, Milchsäure (?), Formaldehyd, Naphthol, Quecksilbersalze u. a. m.; 6. Wasserabstoßende Mittel, zum Wasser- und teilweise Luftdichtmachen, essigsaure Tonerde, Fette, Paraffin. In der Regel wird die Prozedur des Wasserdichtmachens besonders vorgenommen, und zwar durch Niederschlagen von fettsauren Salzen (Ton-, Kalksalzen), Fettstoffen u. ä.; 7. Flammenschutzmittel, wie wolframsaure, borsäure Salze neben Ammoniumsalzen, Wasserglas, Tonsalze, Titansalze, Stannate u. a. m.; 8. Blendmittel (zum Korrigieren der meist gelblichen Grundfarbe der Verdickungen oder von Fasern) wie Ultramarin, Anilinfärbung, Zinkweiß, Barytweiß; zur Erzielung besonderer leichter Farbenschattierungen können ebenso andere Farbstoffe oder Pigmente benützt werden.

#### *Allgemeiner analytischer Gang.*

Verbrennung. Die Veraschung einer Probe gibt Aufschluß über das Vorhandensein organischer und anorganischer Stoffe.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß anorganische Bestandteile wie Ammoniak-, Quecksilbersalze usw. verflüchtigt werden und sonstige Verschiebungen stattfinden.

Asche. In der Asche werden nach allgemein üblichen Methoden die meisten anorganischen Bestandteile entdeckt.

Fette. Fette und Öle werden durch Ausschütteln der wässrigen Emulsion oder Lösung, oder durch Extraktion des Wasserbadrückstandes mit Petroläther o. ä. isoliert und näher untersucht.

Wasserlösung. Die Probe wird in der 20fachen Menge lauwarmen Wassers digeriert und bei unvollständiger Lösung filtriert. Das Filter enthält die unlöslichen anorganischen Bestandteile, sowie Stärke, Fett, Eiweißkörper, unlösliche Gummiarten. Das Filtrat kann Öl und Fett in feiner Emulsion enthalten (milchige Trübung) und ausgeäthert werden. Das klare Filtrat wird mit der 6—8fachen Menge Alkohol versetzt, wobei Stärke, Dextrin, Gummi, Leim gefällt und filtriert werden (die in heißem Wasser gelöst und nach folgender Tabelle geprüft werden können). Das alkoholische Filtrat kann Zucker und Glycerin enthalten. Traubenzucker und Glucose reduzieren Fehlingsche Lösung. Bei Anwesenheit von Zucker wird das alkoholische Filtrat eingedampft, mit der achtfachen Menge Äther-Alkohol (1 : 1) versetzt, 24 Stunden stehen gelassen und die über dem sirupartigen Niederschlag (Zucker) stehende Äther-Alkoholschicht abgegossen und eingedampft. Der eventuell verbleibende zähe, öartige Rückstand wird mit der 10fachen Menge trockenen Kaliumbisulfats erhitzt. Tritt hierbei Geruch nach Acrolein auf, so war Glycerin vorhanden. Auch kann das Glycerin oxydimetrisch bestimmt werden.

# Qualitative Reaktionen der wichtigsten orga-

	Trauben- zucker	Rohr- zucker	Dextrin	Stärke	Gummi arabicum
Alkohol	Aus konzentrierten Lösun- gen durch sehr viel Al- kohol fällbar		durch 5—6 fach. Vol. fällbar	loser weißer Niederschlag	verd. Lsg.: Trü- bung, konz. + Spur Salzsäure: flockige weiße Fällung
Bleissig (bas. Blei- acetat)	—	—	—	Trübung	weißer gallert- artiger Nieder- schlag
Fehling- sche Lösung	Beim Erwär- men Abschei- dung von ro- tem Kupfer- oxydul	—	in konz. Lösung heiß Kupfer- oxydul-Nieder- schlag	—	beim Durch- schütteln mit übersch. Na- tronlauge weißlich blaue Flocken
Ferrocyan- kalium und Essigsäure	—	—	—	—	—
Tannin- lösung	—	—	in konz. Lösung weiße Trübung durch HCl stärker	weiße milchige Trübung oder Fällung	—
Jodlösung	—	—	wein- bis pur- pur- bis braun- rote Färbung, beim Erhitzen verschwindend	Blaufärbung, beim Erhitzen verschwindend	—
Kupfer- sulfat und Natron- lauge	beim Kochen Kupfer- fällung	unverändert blaue Fär- bung	in der Hitze all- mähliche Kup- ferfällung	hellblauer klumpiger Niederschlag, beim Kochen nicht schwarz wenn kein Überschuß von Kupfersulfat	hellblauer flockig-klum- piger Nieder- schlag, beim Kochen bleibt blau
Kupfer- acetat und Essigsäure	nach Kochen beim Stehen Kupferoxy- dulfällung	—	Kalt 0; heiß: langsam Oxy- dul-Abschei- dung (bei län- gerem Kochen und Stehen)	—	—
Millons Reagens	—	—	—	—	—
Verdünnte Salpeter- säure	—	—	—	—	—
Verdünnte Schwefel- säure	—	beim Kochen Fehlingsche benzucker	Inversion d. h. Überführung in Lösung reduzierenden Trau-	—	nach längerem Kochen ent- stehen Inver- sionsprodukte, d. h. Produkte, welche Feh- lingsche Lsgg. reduzieren
Quecksil- berchlorid	—	—	—	—	—
1 Vol. konz. Schwefels. + 2 Vol. Eis- essig (Adam- kiewicz)	—	—	—	—	—

## nischen Verdickungsmittel (nach W. Massot).

Gummi Tragant	Pflanzen- schleime	Leim (Gelatine)	Eiweißlösung	Eiweiß fest
beim Eingießen von Tr. in Alk. fadenartige- flockige Fäll- lung ähnlich wie Gummi arabic.	durch viel Alk. flockig oder gallertartig fäll- bar Fällung	in konz. neutral. Lsg. zäher kleb- riger Nieder- schlag, verd. Lsg. Trübung in sehr konzentr. Lsg. Trübung	durch viel Alk. weiße Fällung (Koagulation) weiße Trübung oder Fällung	wird bei längerer Behandlung wasserunlöslich — —
nach längerem Kochen beim Stehen manch- mal Kupfer- fällung	häufig nach län- gerem Kochen geringe Kupfer- fällung	Biuretreaktion (Violett-färbung)	Tropfenweise zu- gesetzt: Biuret- reaktion weiße Fällung	Biuretreaktion —
—	—	—	—	—
—	Isl. Moos, Agar- Agar, Leinsa- menschleim, auf Zusatz von HCl Trübung bis Fäll- lung	durch Überschuß in neutr. Lsg. klumpige Fäll- lung, beim Er- wärmen zäher werdend	durch Überschuß starke Fällung	—
ab und zu ge- ringe Blaufär- bung	isl. Moos ab und zu geringe Blau- färbung	—	—	—
klumpige blaue Fällung, selten Kupferoxydul- Abscheidung	blaue klumpige Fällung, nach längerem Kochen manchmal Kup- ferreduktion	1—2 Tropfen Lsg. zur alkalischen Leimlösung ge- ben besonders warm Biuret- reaktion (Violett- färbung)	Biuretreaktion wie Leim	Biuretreaktion
—	—	—	—	—
—	—	—	weiße Fällung, b. Kochen gelblich rötlich bis rosa	wie Eiweißlösg.
—	—	—	weißer Ring beim vorsichtigen Überschichten	färbt gelb (Xan- thoproteinreak- tion)
nach längerem Kochen entstehen Inversionsprodukte, d. h. Pro- dukte, welche Fehlingsche Lö- sung reduzieren	—	—	—	—
—	—	weiße Fällung bis Trübung	weiße Fällung bis Trübung	—
—	—	—	—	kalt langsam, warm schneller rotviolette Fär- bung

# Internationale Atomgewichte (1907).

O = 16,00 (H = 1,008).

Aluminium . . . . .	Al	27,1	Niobium . . . . .	Nb	94
Antimon . . . . .	Sb	120,2	Osmium . . . . .	Os	191
Argon . . . . .	A	39,9	Palladium . . . . .	Pd	106,5
Arsen . . . . .	As	75,0	Phosphor . . . . .	P	31,0
Barium . . . . .	Ba	137,4	Platin . . . . .	Pt	194,8
Beryllium . . . . .	Be	9,1	Praseodym . . . . .	Pr	140,5
Blei . . . . .	Pb	206,9	Quecksilber . . . . .	Hg	200,0
Bor . . . . .	B	11	Radium . . . . .	Ra	225,0
Brom . . . . .	Br	79,96	Rhodium . . . . .	Rh	103,0
Cadmium . . . . .	Cd	112,4	Rubidium . . . . .	Rb	85,5
Caesium . . . . .	Cs	132,9	Ruthenium . . . . .	Ru	101,7
Calcium . . . . .	Ca	40,1	Samarium . . . . .	Sa	150,3
Cerium . . . . .	Ce	140,25	Sauerstoff . . . . .	O	16,00
Chlor . . . . .	Cl	35,45	Scandium . . . . .	Sc	44,1
Chrom . . . . .	Cr	52,1	Schwefel . . . . .	S	32,06
Eisen . . . . .	Fe	55,9	Selen . . . . .	Se	79,2
Erbium . . . . .	Er	166	Silber . . . . .	Ag	107,93
Fluor . . . . .	F od. Fl	19	Silicium . . . . .	Si	28,4
Gallium . . . . .	Ga	70	Stickstoff . . . . .	N	14,01
Germanium . . . . .	Ge	72,5	Strontium . . . . .	Sr	87,6
Gold . . . . .	Au	197,2	Tantal . . . . .	Ta	181
Helium . . . . .	He	4	Tellur . . . . .	Te	127,6
Indium . . . . .	In	115	Thallium . . . . .	Tl	204,1
Iridium . . . . .	Ir	193,0	Thorium . . . . .	Th	232,5
Jod . . . . .	J	126,97	Thulium . . . . .	Tu	171
Kalium . . . . .	K	39,15	Titan . . . . .	Ti	48,1
Kobalt . . . . .	Co	59,0	Uran . . . . .	U	238,5
Kohlenstoff . . . . .	C	12,00	Vanadin . . . . .	V	51,2
Kupfer . . . . .	Cu	63,6	Wasserstoff . . . . .	H	1,008
Lanthan . . . . .	La	138,9	Wismut . . . . .	Bi	208,0
Lithium . . . . .	Li	7,03	Wolfram . . . . .	W	184
Magnesium . . . . .	Mg	24,36	Xenon . . . . .	X	128
Mangan . . . . .	Mn	55,0	Ytterbium . . . . .	Yb	173
Molybdän . . . . .	Mo	96,0	Yttrium . . . . .	Y	89
Natrium . . . . .	Na	23,05	Zink . . . . .	Zn	65,4
Neon . . . . .	Ne	20	Zinn . . . . .	Sn	119,0
Nickel . . . . .	Ni	58,7	Zirkonium . . . . .	Zr	90,6

## Gravimetrische Äquivalente.

Gesucht	Gefunden	Faktor	Gesucht	Gefunden	Faktor
Ag	AgCl	0,7527	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6996
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5303	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8999
As	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,6093	HCl	AgCl	0,2543
As	(NH <sub>4</sub> MgAsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0,3938	HNO <sub>3</sub>	Nitronnitrat	0,1679
As	Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,4828	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	0,4201
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,8043	K	KCl	0,5248
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> MgAsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0,5198	K	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1604
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,6373	K	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4491
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,9342	K <sub>2</sub> O	KCl	0,6320
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(NH <sub>4</sub> · MgAsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0,6038	K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1932
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,7403	K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5408
Ba	BaCO <sub>3</sub>	0,6961	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	0,7468
Ba	BaCrO <sub>4</sub>	0,5420	Mg	MgO	0,6036
Ba	BaSO <sub>4</sub>	0,5886	Mg	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,2188
BaO	BaCO <sub>3</sub>	0,7771	MgO	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,3625
BaO	BaCrO <sub>4</sub>	0,6051	Na	NaCl	0,3940
BaO	BaSO <sub>4</sub>	0,6571	Na	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3243
Cl	CO <sub>2</sub>	0,2727	Na <sub>2</sub> O	NaCl	0,5308
CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	0,4394	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4368
CO <sub>2</sub>	CaO	0,7839	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,6376
CO <sub>2</sub>	MgO	1,0902	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12 MoO <sub>3</sub>	0,03753
Ca	CaCO <sub>3</sub>	0,4008	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 24 MoO <sub>3</sub>	0,03947
Ca	CaO	0,7149	Pb	PbCrO <sub>4</sub>	0,6405
Ca	CaSO <sub>4</sub>	0,2947	Pb	PbO	0,9282
CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	0,7352	Pb	PbSO <sub>4</sub>	0,6829
CaO	CaCO <sub>3</sub>	0,5606	PbO	PbCrO <sub>4</sub>	0,6901
CaO	CaSO <sub>4</sub>	0,4121	PbO	PbSO <sub>4</sub>	0,7357
CaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	0,5833	S	BaSO <sub>4</sub>	0,1373
Cl	AgCl	0,2473	SO <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub>	0,3429
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6847	Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,7898
Cr	PbCrO <sub>4</sub>	0,1613	Sb	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,7142
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	0,2356	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,9475
CrO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3153	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,8568
CrO <sub>3</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	0,3099	Sn	SnO <sub>2</sub>	0,7881
Cu	CuO	0,7990	Zn	ZnO	0,8035
Cu	Cu <sub>2</sub> S	0,7987	Zn	ZnS	0,6710
Cu <sub>2</sub> O	CuO	0,8995	ZnO	ZnS	0,8352
CuO	Cu <sub>2</sub> S	0,9996	ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	ZnO	3,5329
CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> S	3,1362	ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	ZnS	2,9507



# Volumetrische Äquivalente.

1 cem n. Säure =	0,03105 g $\text{Na}_2\text{O}$
	0,04005 g $\text{NaOH}$
	0,04715 g $\text{K}_2\text{O}$
	0,05615 g $\text{KOH}$
	0,01702 g $\text{NH}_3$
	0,05305 g $\text{Na}_2\text{CO}_3$
	0,14313 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$
	0,08405 g $\text{NaHCO}_3$
	0,06915 g $\text{K}_2\text{CO}_3$
	0,03705 g $\text{Ca(OH)}_2$
	0,02805 g $\text{CaO}$
	0,05005 g $\text{CaCO}_3$
	0,15777 g $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$
	0,0767 g $\text{BaO}$
	0,022 g $\text{CO}_2$
	0,19113 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$
	0,10105 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
	0,06705 g geglähtes $(\text{COONa})_2$
1 cem n. Alkali =	0,04003 g $\text{SO}_3$
	0,049038 g $\text{H}_2\text{SO}_4$
	0,13813 g $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	0,13621 g $\text{KHSO}_4$
	0,036458 g $\text{HCl}$
	0,06304 g $\text{HNO}_3$
	0,09802 g $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Methylor.)
	0,04901 g $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Phenolphth.)
	0,06003 g Essigsäure
	0,046016 g Ameisensäure
	0,09005 g Milchsäure
	0,063024 g Oxalsäure kryst.
	0,045008 g Oxalsäure wasserfrei
	0,07502 g Weinsäure
	0,1882 g Weinstein
	0,07002 g Citronensäure kryst.
	0,3901 g $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$
	0,084735 g Kaliumtetroxalat kr.

1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Charnäuelösung =	0,00559 g Fe
	0,00719 g $\text{FeO}$
	0,00799 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$
	0,027807 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
	0,039226 g $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
	0,021139 g $\text{K}_4\text{FeC}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
	0,0017008 g $\text{H}_2\text{O}_2$
	0,003905 g $\text{Na}_2\text{O}_2$
	0,0063024 g Oxalsäure kryst.
	0,0045008 g Oxalsäure wasserfr.
	0,006705 g Oxalsäures Natron
	0,0034545 g $\text{NaNO}_2$
	0,0076985 g $\text{AgNO}_2$
	0,0112966 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
	0,00595 g Sn
	0,007415 g Indigotin
1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Jodlös. =	0,003203 g $\text{SO}_2$
	0,0052059 g $\text{NaHSO}_3$
	0,0126136 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
	0,006308 g $\text{Na}_2\text{SO}_3$
	0,02483 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
	0,0120152 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$
	0,0112966 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
	0,00595 g Sn
	0,00495 g $\text{As}_2\text{O}_3$
	0,00601 g Sb
	0,00721 g $\text{Sb}_2\text{O}_3$
	0,0166195 g Brechweinstein
1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfatlösung =	0,003545 g Cl
	0,012697 g J
	0,00559 g Fe
	0,0017008 g $\text{H}_2\text{O}_2$
	0,0049083 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$
	0,003336 g $\text{CrO}_3$
	0,00325082 g $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$
	0,0035686 g $\text{KJO}_3$

Grade Beaumé und spez. Gew. für Flüssigkeiten,  
die leichter als Wasser sind.

° Bé	Sp. G. 12,5° C	° Bé	Sp. G. 12,5° C	° Bé	Sp. G. 12,5° C	° Bé	Sp. G. 12,5° C	° Bé	Sp. G. 12,5° C
10	1,0000	21	0,9300	32	0,8690	43	0,8156	54	0,7684
11	0,9932	22	0,9241	33	0,8639	44	0,8111	55	0,7644
12	0,9865	23	0,9183	34	0,8588	45	0,8066	56	0,7604
13	0,9799	24	0,9125	35	0,8538	46	0,8022	57	0,7565
14	0,9733	25	0,9068	36	0,8488	47	0,7978	58	0,7526
15	0,9669	26	0,9012	37	0,8439	48	0,7935	59	0,7487
16	0,9605	27	0,8957	38	0,8391	49	0,7892	60	0,7449
17	0,9542	28	0,8902	39	0,8343	50	0,7849	61	0,7411
18	0,9480	29	0,8848	40	0,8295	51	0,7807		
19	0,9420	30	0,8795	41	0,8249	52	0,7766		
20	0,9359	31	0,8742	42	0,8202	53	0,7725		

Spannkraft und Temperatur des Wasserdampfes.

Tem- peratur °C	Tension		Druck auf 1 qcm in kg	Tem- peratur °C	Tension		Druck auf 1 qcm in kg
	in mm	in Atm.	in mm		in Atm.	in kg	
100	760	1	1,0333	135	2353,73	3,097	3,20013
105	906,41	1,193	1,23236	140	2717,63	3,575	3,694
110	1075,37	1,415	1,4621	145	3125,55	4,112	4,2405
115	1269,41	1,673	1,72592	150	3581,23	4,712	4,86904
120	1491,28	1,962	2,02755	155	4088,56	5,380	5,55881
125	1743,88	2,294	2,37098	160	4651,62	6,120	6,32434
130	2030,28	2,671	2,76037				

In der Praxis sind die Angaben des Dampfdrucks als Überdruck über 1 Atmosphäre aufzufassen, so daß ein Dämpfen von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Druck einem effektiven Dampfdruck von  $1\frac{1}{2}$  Atmosphären im Dämpfapparat entspricht usw.

*Wertverhältnis einiger Materialien zueinander.*

Krystallsoda und calcinierte Soda (Ammoniak soda).

100 T. Krystallsoda entsprechen ca. 37 T. calcinierter Soda;

100 T. calcinierte Soda entsprechen ca. 270 T. Krystallsoda.

Krystall-Glaubersalz und calciniertes Glaubersalz.

100 T. Krystall-Glaubersalz entsprechen ca. 44 T. calciniertem Glaubersalz;

100 T. calciniertes Glaubersalz entsprechen ca. 227 T. Krystall-Glaubersalz.

Alaun und schwefelsaure Tonerde (mit 18 und 12  $H_2O$ ).

100 T. Kalialaun (24  $H_2O$ ) = ca. 70 T. Tonsulfat (18  $H_2O$ ) bzw. 60 T. Tonsulfat (12  $H_2O$ );

100 T. Tonsulfat (18 H<sub>2</sub>O) = 86 T. Tonsulfat (12 H<sub>2</sub>O) bzw. 142 T. Kalialaun  
 100 T. Tonsulfat (12 H<sub>2</sub>O) = 120 T. Tonsulfat (18 H<sub>2</sub>O) bzw. 170 T. Kalialaun.

Schwefelsäure (60° Bé, ca. 78%), Schwefelsäure (sog. 66° Bé, ca. 94%, Salzsäure (20° Bé, ca. 30%), Essigsäure (30%), Ameisensäure (85%).  
 (Das Wertverhältnis bezieht sich lediglich auf Acidität bzw. Alkaliabsorption.

„T.“ bedeuten überall Gewichtsteile. Die Zahlen sind annähernde.)

100 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (60°) = 83 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66°) = 193 T. HCl = 318 T. Essigs.  
 = 88 T. Ameisensäure.

100 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66°) = 120 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (60°) = 233 T. HCl = 384 T. Essigs.  
 = 104 T. Ameisensäure.

100 T. HCl = 51,7 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (60°) = 43 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66°) = 165 T. Essigs.  
 = 44,5 T. Ameisensäure.

100 T. Essigs. = 31,4 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (60°) = 26 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66°) = 61 T. HCl  
 = 27 T. Ameisensäure.

100 T. Ameisens. = 116 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (60°) = 97 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66°) = 225 T. HCl  
 = 370 T. Essigsäure.

### *Thermometerskalen.*

Zur Umrechnung von (C = Celsius, R = Réaumur, F = Fahrenheit.)

°C in °R multipliziert man mit 4 und dividiert durch 5;

°C in °F multipliziert man mit 9, dividiert durch 5 und addiert 32;

°R in °C multipliziert man mit 5 und dividiert durch 4;

°R in °F multipliziert man mit 9, dividiert durch 4 und addiert 32;

°F in °C subtrahiert man 32, multipliziert mit 5 und dividiert durch 9;

°F in °R subtrahiert man 32, multipliziert mit 4 und dividiert durch 9.

### *Maße und Gewichte.*

#### *Metrisches System.*

1 Meter (m) = 100 Zentimeter (cm) = 1000 Millimeter (mm);

1 Kubikmeter (cbm) = 1000 Liter (l) à 1000 Kubikzentimeter (ccm);

1 Tonne (t) = 1000 Kilogramm (kg oder ko) à 1000 Gramm (g oder gr);

1 Zentner = 100 Pfund (//) à 500 Gramm.

#### *Englische Maße und Gewichte.*

1 yard = 3 feet (Fuß) = 36 inches (Zoll) = 0,9144 m; 1 inch = 2,54 cm;

1 square yard = 9 square feet = 0,836 qm;

1 cub. yard = 27 cub. feet = 0,7645 cbm;

1 gallon = 2 pottles = 4 quarts = 8 pints = 32 gills = 4,5436 l;

1 pound (lb.) = 16 ounces (oz.) = 453,59 g;

1 ton (t) = 20 hundredweight (cwt.) = 2240 pounds (lbs.) = 1016 kg;

1 hundredweight = 112 pounds (lbs.) = 50,8 kg.

#### *Russische Maße und Gewichte.*

1 Arschin = 16 Werschok = 0,7112 m;

1 Pud = 40 Pfund = 16,3805 kg;

1 Pfund = 96 Solotnik à 96 Doli = 409,5 g.

# Sachregister.

Die Schreibweise der Arbeit sowie des nachfolgenden Sachregisters ist die „gelehrte Schreibung“, wie sie von Dr. H. Jansen in seiner Broschüre „Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter“ (1907) niedergelegt und von den meisten wissenschaftlichen und gelehrten Korporationen adoptiert ist.

Abwasser 65.  
 Acetate 101.  
 Acetin 283.  
 Acidimetrie 6.  
 Agar-Agar 324.  
 Alaune 213.  
 Albumin 327.  
 Alkalimetrie 6.  
 Alkohol 282.  
 Aluminium- s. Tonerde-.  
 Ameisen-Essigsäure 105.  
 Ameisensäure 103.  
 Ammoniak 120.  
 Ammoniakalaun 213.  
 Ammoniakbestimmung 41, 121.  
 Ammonium -acetat 126, -bisulfit 130, -carbonat 126, -chlorid 125, -eisen-cyanür 131, -formiat 131, -hydro-sulfit 130, -hydroxyd 120, -molyb-dat 271, -oxalat 127, -persulfat 130, -phosphat 130, -rhodanid 127, -sulfat 124, -tartrat 131, -vanad-inat 128.  
 Anilin -öl 278, -salz 278.  
 Antichlor 147.  
 Antikesselsteinmittel 64.  
 Antimonbestimmung 265.  
 Antimon -doppelsalze 269, -natrium-oxalat 268, -oxyd 266, -salz 268, -trichlorid 268, -trifluorid 268.  
 Antimonin 269.  
 Antimonylkaliumtartrat 267.  
 Appreturmassen 331.  
 Äquivalente gravim. 337, -volum. 338.  
 Arsenige Säure 93.  
 Arsenik 93.  
 Äther 282.  
 Äthyläther 282.

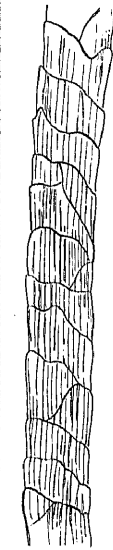
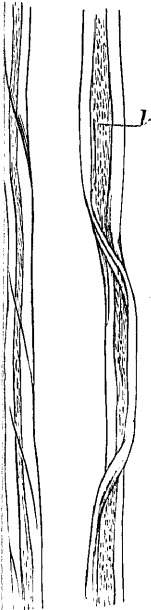
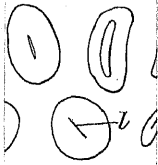
Atomgewichte 336.  
 Ätz -kali 177, -kalk 195, -natron 131.  
 Bariumbestimmung 205.  
 Barium -chlorat 206, -chlorid 205, -chromat 206, -hypochlorit 206, -rhodanid 205, -sulfat 205, -super-oxyd 206.  
 Basizitätszahl 212.  
 Bastseife 308.  
 Benzin 282.  
 Benzinoform 282.  
 Bittersalz 192.  
 Blanc fixe 205.  
 Blaukali 183.  
 Blaustein 250.  
 Bleibestimmung 253.  
 Blei -acetat 253, -chromat 255, -essig 254, -nitrat 254, -sulfat 254, -zucker 253.  
 Bleichflüssigkeiten 159.  
 Bleichkalk 198.  
 Bleichlaugen, Grouvellesche 193, -Javellesche 157, -Labarraquesche 157, -Ramsays 193, -Varentrapps 247, -Wilsons 218.  
 Blutlaugensalz, gelbes 183, -rotes 184.  
 Borax 172.  
 Brechweinstein 267, -Ersatzmittel 268.  
 Cadmiumsulfat 271.  
 Calciumbestimmung 193.  
 Calcium -acetat 203, -carbonat 197, -chlorid 204, -formiat 204, -hydroxyd 195, -lactat 204, -oxyd 195, -plumbat 204, -rhodanid 204, -sul-fat 198, -sulfoglycerat 204.

Carminsäure 4.  
 Carragheen 325.  
 Casein 328.  
 Cerosalze 272.  
 Chamäleon 182.  
 Chloridbestimmung 78.  
 Chlorkalk 198.  
 Chloroform 282.  
 Chlorsoda 157.  
 Chlorzinn 259.  
 Chrombeizen, Prüfung 232.  
 Chrombestimmungen 220.  
 Chrom -acetat 226, -alaun 223, -ammoniumsulfid 228, -bisulfid 225, -chlorat 227, -chlorid 224, -chromat 228, -fluorid 224, -formiat 227, -gelb 255, -kali 229, -lactat 228, -natron 231, -nitracetat 227, -nitrat 227, -orange 255, -oxalat 228, -oxydnatron 228, -plumbat 255, -rhodanid 227, -sulfacetat 226, -sulfat 222, -tartrat 228.  
 Chromsäurebestimmung 220.  
 Citronen -saft 116, -säure 116.  
 Cochenille 4.  
 Cremor tartari 187.  
 Cureumin 4.  
 Cyper 250.  
  
 Dextrin 319.  
 Dextrinierungsprodukte 319.  
 Diastase 329.  
 Didymsalze 272.  
 Diphenylaminreagens 16.  
 Dobbins Reagens 12.  
  
 Eisenbestimmungen 44, 234.  
 Eisen -acetat 242, -ammoniakalaun 240, -beize 238, -chlorid 241, -kali-alaun 241, -kaliumcyanid 184, -kaliumcyanür 183, -natriumcyanür 183, -nitrat 241, -oxydsulfat 238, -oxydsulfat 236, -vitriol 236.  
 Eiweiß 327.  
 Erdmetalle, seltenere 272.  
 Erstarrungspunkt d. Fettsäuren 306.  
 Essig 99.  
 Essigsäure 94.  
 Essigsprit 99.  
  
 Fasermikroskopie 33, Taf. 1 u. 2.  
 Fasern, Reaktionen, Nachweis usw. 19.  
 Fasertrennungen 28.

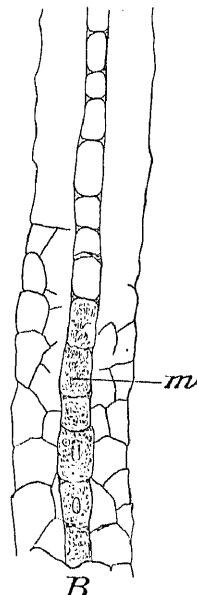
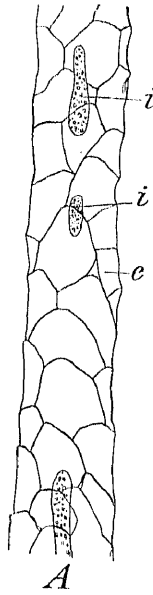
Fehlingsche Lösung 14.  
 Ferricyankalium 184.  
 Ferrisalicylat 4.  
 Ferrocyanalkalium 183.  
 Ferrocyanatrium 183.  
 Fette 295.  
 Flohsamen 325.  
 Fluorantimondoppelsalze 269.  
 Fluorchrom 224.  
 Formaldehyd 281.  
 Formaldehydsulfoxylat 148.  
 Formalin 281.  
 Formol 281.  
 Funori 325.  
  
 Gärungssessigsäure 100.  
 Gelatine 325.  
 Gelbkali 183.  
 Gerbstoffe 284.  
 Gespinnstfasern 19.  
 Gewichte 340.  
 Gips 198.  
 Glaubersalz 138.  
 Glucose 321.  
 Glycerin 275.  
 Glykose 321.  
 Grade, alkalimetrische 132, chloro-  
 metrische 198, 202, Dichte- 73,  
 74, 339, Härte- 49, Temperatur-  
 340.  
 Grünspan 251.  
 Gummi, arabisches 321.  
 Gummi-Tragant 324.  
  
 Härte des Wassers 49.  
 Hautpulvermethode 288.  
 Hirschhornsalz 126.  
 Holzsessigsäures Eisen 242.  
 Holzgeist 282.  
 Hübische Lösung 15.  
 Hydroperoxyd 273.  
 Hydrosulfite 148.  
  
 Indikatoren 1.  
 Indigolösung 39, 151.  
 Jodometrie 10.  
 Jodschwefelsäure 19.  
 Jodzinkstärkelösung 13.  
  
 Kaliumbestimmung 175.  
 Kalium -alaun 213, -antimonyltar-  
 trat 267, -bichromat 229, -bitar-  
 trat 187, -bromat 181, -carbonat  
 177, -chlorat 178, -eisencyanid  
 184, -eisencyanür 183, gelbes  
 blausaures 183, -hydrat 177, -per-

- manganat 182, -perplumbat 255,  
 -rhodanid 183, rotes blausaures  
 184, saures milchsäures 186,  
 saures weinsaures 187.  
 Kalk, gebrannter, gelöschter usw.  
 195.  
 Kaustische Soda 131.  
 Kobalt-acetat 271, -vitriol 271.  
 Kochsalz 137.  
 Kohlensäure, freie im Wasser 46.  
 Kohlensäure, gebundene im Wasser  
 45.  
 Kongorot 4.  
 Korallin 4.  
 Kreide 197.  
 Kuhlotsalz 165.  
 Kunstseide 24.  
 Kunstwolle 32.  
 Kupferbestimmungen 248.  
 Kupfer-acetat 251, -chlorat 253,  
 -chlorid 251, -chromat 253, -nitrat  
 252, -oxydammoniaklösung 20,  
 -rhodanür 253, -sulfacetat 253,  
 -sulfat 250, -sulfid 252, -tartrat  
 253, -vitriol 250, -wasser 236.  
 Lackmold 4.  
 Lackmus 2.  
 Lactarin 328.  
 Lactolin 186.  
 Lanthansalze 272.  
 Lauge, elektrolytische 159.  
 Lauge, kaustische 131.  
 Laugensalz, flüchtiges 126.  
 Leim 325.  
 Leinsamen 325.  
 Lignin 282.  
 Lösungen, häufig gebrauchte 12,  
 titrierte 6.  
 Magnesiabestimmung 190.  
 Magnesia, gebrannte 191.  
 Magnesium-acetat 193, -carbonat  
 193, -chlorid 191, -hypochlorit 193,  
 -nitrat 192, -oxyd 191, -sulfat 192.  
 Mangan-acetat 270, -chlorür 270,  
 -sulfat 270.  
 Maße 340.  
 Mehle 318.  
 Metazimmsäure 18, 262.  
 Methylalkohol 282.  
 Methyloorange 2.  
 Mikroskopie der Fasern 33, Tafeln 1  
 und 2.  
 Mikroskopie der Stärkekörner 317,  
 Tafel 3.  
 Milchsäure 113.  
 Millons Reagens 14.  
 Mineralweiß 205.  
 Monopulseife 311.  
 Monopulseifenöl 312.  
 Moos, irländisches 325, isländisches  
 325.  
 Natriumbestimmung 137.  
 Natrium-acetat 174, -alaun 213,  
 -aluminat 219, -arsenat 173, -biborat  
 172, -bicarbonat 144, -bichromat  
 231, -bisulfat 139, -bisulfid 145,  
 -carbonat 140, chlorat 157, -chlor-  
 id 137, -citrat 175, -formiat 175,  
 -hydrat 131, -hydrosulfid 148,  
 -hydroxyd 131, -hypochlorit 157,  
 -nitrit 162, -phosphat 165, -plum-  
 bat 255, -silicat 169, -stannat 264,  
 -sulfat 138, -sulfid 155, -sulfid 147,  
 -sulfoxylat 148, -superoxyd 136,  
 -thiosulfat 147, -wolframat 173.  
 Natronhydrat 131.  
 Natronlauge 131.  
 Natronwasserglas 169.  
 Nessler's Reagens 12.  
 Nickel-acetat 270, -ammonchlorid  
 270, -ammonsulfat 270, -sulfat 270.  
 Nitratbeize 218.  
 Nitrit 162.  
 Nitrophenol 4.  
 Normallösungen 11.  
 Öle 295, sulfonierte 308.  
 Oleum 75.  
 Oxalsäure 108.  
 Oxydmetrie 9.  
 Ozonstärke 318.  
 Paraseife 307.  
 Penotsche Lösung 200.  
 Petroleum-äther, -benzin 282.  
 Pflanzenschleime 324.  
 Phenacetolin 4.  
 Phenolphthalein 2.  
 Pinke 259.  
 Poirriers Blau 4.  
 Pottasche 177.  
 Präparat 139.  
 Präpariersalz 264.  
 Reagenzien, Spezial- 12.  
 Reaktionen, Spezial- 12.  
 Rosolsäure 4.

- Rostbeize 238.  
 Rotbeize 215.  
 Rotkali 184.  
 Rotmordant 215.  
 Rotsalz 174.  
 Rouille 238.  
  
 Salep 325.  
 Salniak 125.  
 Salniakgeist 120.  
 Salpetersalzsäure 85.  
 Salpetersäure 81.  
 Salpetersäurebestimmungen 40, 81, 82.  
 Salpetrige Säure, Bestimmung 42, 162.  
 Salzsäure 76.  
 Schlammkreide 197.  
 Schlichtmassen 331.  
 Schmelzpunkt der Fette 305.  
 Schmierseife 301.  
 Schwarzbeize 238, 242.  
 Schwefeldioxyd 87.  
 Schwefelkohlenstoff 282.  
 Schwefelkupfer 252.  
 Schwefelnatrium 155.  
 Schwefelsäure 68, rauchende 75.  
 Schwefelsäurebestimmung 44, 47, 70.  
 Schwefelwasser 87.  
 Schweflige Säure 87.  
 Schwerbeize 259.  
 Schwerspat 205.  
 Seifen 301.  
 Seifenstein 131.  
 Seifentitration des Wassers 50.  
 Senegalgummi 323.  
 Sirup 321.  
 Soda 140, kaustische 131.  
 Softenings 308.  
 Solutionsäther 283.  
 Spannkraft des Wasserdampfes 339.  
 Spiritus 282.  
 Stärke 314, Tafel 3.  
 Steinsalz 137.  
 Sulfat 138.  
  
 Tannin 286.  
 Terpentin 283.  
 Tetrachlorkohlenstoff 282.  
 Tetrapol 312.  
  
 Thermometerskalen 340.  
 Titan -chlorid 272, -chlorür 271, -lactat 272, -oxalate 272, -säure 272, -sulfat 272, -trichlorid 271.  
 Titrierte Lösungen 6.  
 Tonerdebestimmungen 206.  
 Tonerde -acetat 215, -bisulfit 218, -chlorat 218, -chlorid 217, -en pâte 207, -formiat 217, -gelee 207, -hydrat 207, -hypochlorit 218, -natron 219, -nitracetat 218, -nitrat 218, -rhodanid 218, -sulfacetate 215, -sulfat 209.  
 Tragant 324.  
 Tragasol 324.  
 Traubenzucker 321.  
 Türkischrotöl 308.  
  
 Übermangansäures Kali 182.  
 Ultramarin, gelbes 206.  
 Uran -acetat, -nitrat, -sulfat 271.  
 Ursubstanzen 6.  
  
 Vanadinlösung 129.  
 Vitriol 236.  
 Vitriol, grüner 236.  
  
 Wasser 36, Brauchbarkeit des — 64, Härte des — 49, Korrektur des — 46, Reinigung des — 56.  
 Wasserglas 169.  
 Wasserstoffsuperoxyd 273.  
 Weingeist 282.  
 Weinsäure 110.  
 Weinstein 187.  
 Weinsteinpräparat 139.  
 Wertverhältnis von Materialien zueinander 269, 339.  
  
 Zinkbestimmung 243.  
 Zink -acetat 247, -chlorid 246, -chloridlösung basische 32, -hypochlorit 247, -staub 244, -sulfat 246, -vitriol 246.  
 Zinnbestimmungen 255.  
 Zinn -acetat 247, -beizen 263, -chlorid 259, -chlorür 258, -lactat 265, -oxydulhydrat 265, -oxydulnatron 265, -rhodanür 265, -salz 258, -solutionen 263.  
 Zinnsaures Natron 264.  
 Zinnsoda 264.



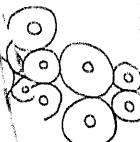
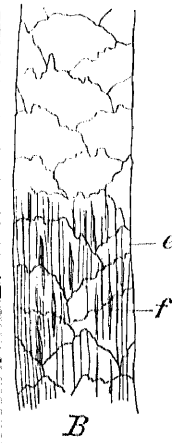
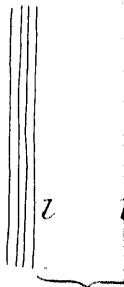
**Rambouillet**  
(n. v. Höhnelt).  
**Rambouillet-  
wolle.**  
Vergr. 340.



**Leicesterwolle** (nach v. Höhnelt).

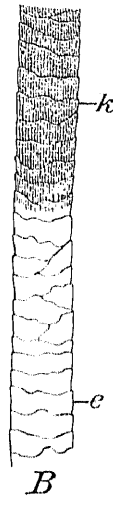
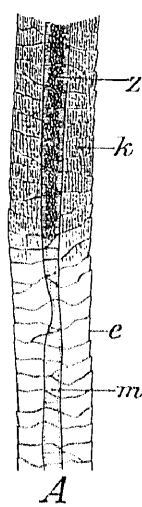
Englische Leicesterschafwolle - Vergr. 340.  
Sind Grannenhaare. *A* Fadenstück mit  
Markinseln *i*; *B* Fadenstück mit Mark-  
zylinder *m*. Die Epidermisschuppen stoßen  
fast plattenförmig zusammen und sind  
etwas konkav.

(nach v. Höhnelt).  
Querschnitte davor  
stellungsstellen, s. I  
e der Cuticula.



Pla  
1 Lh v. Höh

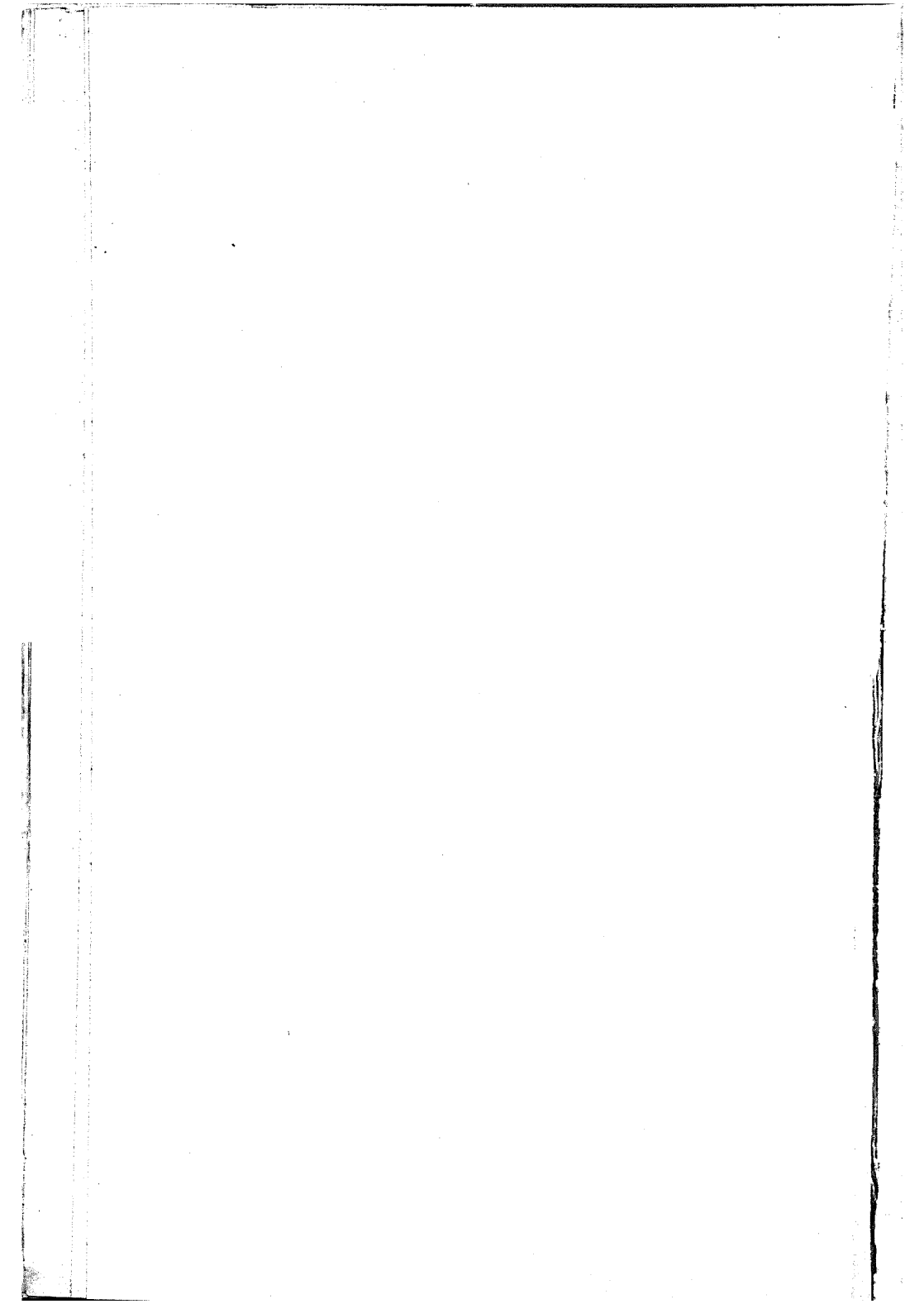
(nach v. Höhnelt).  
bravolle. — Vergr. 300.  
Markfrei. Epidermis-  
schuppen, dachziegelförmig  
mit gezähneltem Vorder-  
rand, mit großen Faser-  
na, *B* Sekundäsorte.



**Alpakawolle** (nach v. Höhnelt).

Vergr. 340. *A* markhaltiges, *B* mark-  
freies Grannenhaar. *e* Epidermis-  
schuppen, sehr dünn und breit;  
Faserschicht mit Körnchenreihen  
*k*; *m* Markzylinder, am Rande wie  
fein gesägt, aus schmalen Zellen *z*  
aufgebaut.





lage.

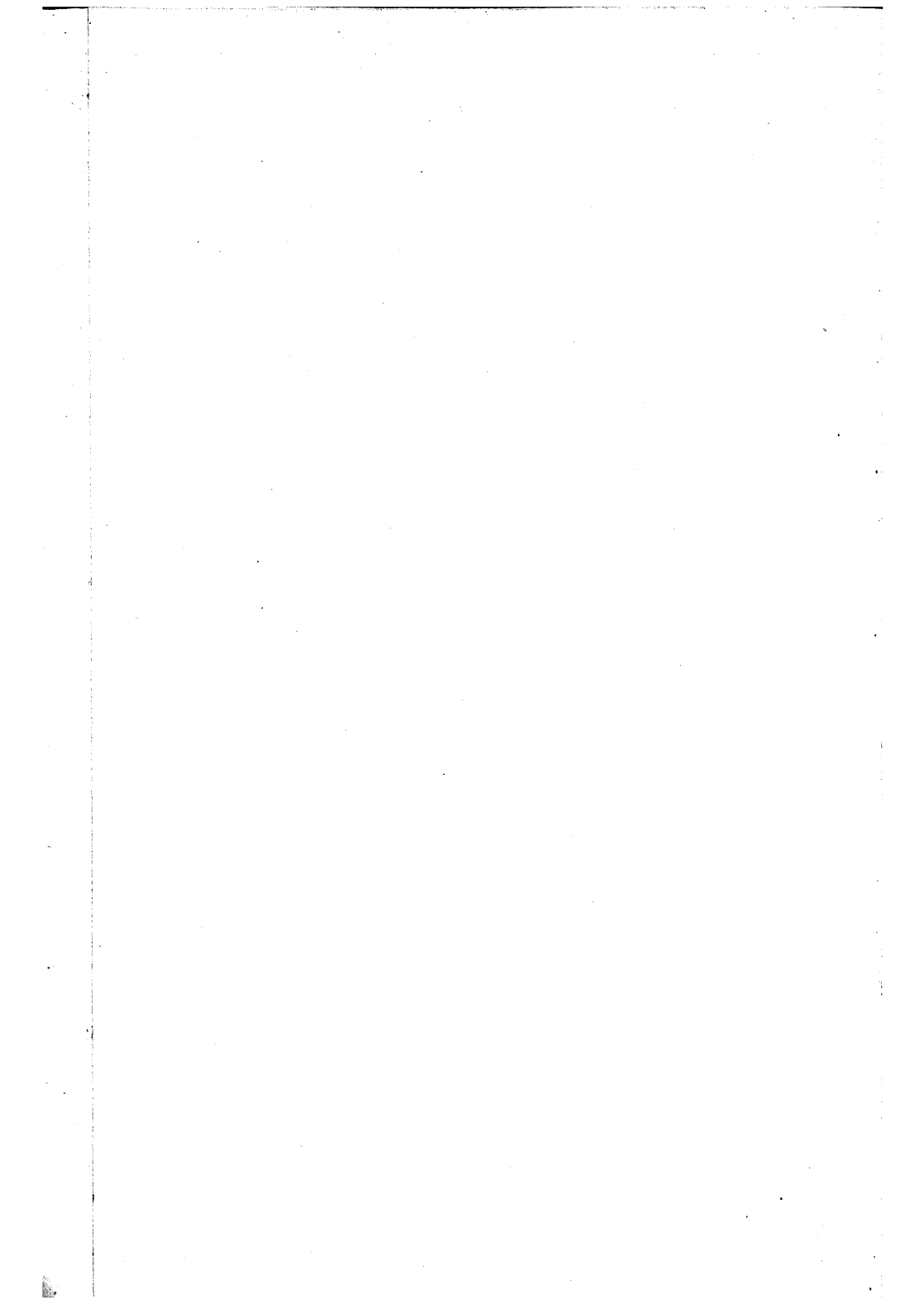


sehselde  
Herzfeld



instwolle  
i Herzfel

Vergr. 63.  
on; S Sei



Verlag von Julius Springer in Berlin.

## Koloristische und textilchemische Untersuchungen.

Von Dr. Paul Heermann.

Mit 9 Textfiguren und 3 Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

## Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern.

Von J. J. Hummel,

Professor der Färberei und Direktor der Abteilung für Färberei am Yorkshire College in Leeds.

Deutsche Bearbeitung von Dr. Edmund Knecht,

Direktor der Abteilung für Chemie und Färberei an der Manchester Technical School.

Zweite, vermehrte Auflage.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

## Bleichen

## und Färben der Seide und Halbseide in Strang und Stück.

Von Carl H. Steinbeck.

Mit zahlreichen Textfiguren und 80 Ausfärbungen auf 10 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 16,—.

## Theorie

## und Praxis der Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern.

Von Dr. F. Erban.

Mit 68 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 12,—.

## Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation.

Unter Mitwirkung von H. Surbeck, dipl. Chemiker,

herausgegeben von Dr. R. Gnehm,

Professor der technischen Chemie am Eidgen. Polytechnikum in Zürich.

Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

## Die Apparatefärberei.

Von Dr. Gustav Ullmann.

Mit 128 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 6.—.

## Der Zeugdruck.

Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur baumwollener Gewebe.

Von Antonio Sansone,

chem. Direktor der Färbereischule in Manchester, z. Z. bei der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Deutsche Ausgabe von R. Pick,

Chemiker und Kolorist, ehem. Assistenten der Chemieschule in Mühlhausen i. E.

Mit Textabbildungen, 23 Figurentafeln und 12 Musterkarten.

In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

**Verlag von Julius Springer in Berlin.**

## **Chemie der organischen Farbstoffe.**

Von **Dr. Rudolf Nietzki,**

o. Professor an der Universität zu Basel.

**Fünfte, umgearbeitete Auflage.**

In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

**Spektralanalytischer**

## **Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe.**

Zum Gebrauche bei wissenschaftlichen und gewerblichen Untersuchungen

bearbeitet von **J. Formánek,**

Ing.-Chem., k. k. Inspektor a. d. staatlichen Untersuchungs-Anstalt für Lebensmittel in Prag.

Mit Textfiguren und 58 lithographierten Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

## **Fortschritte der Teerfarbenfabrikation**

**und verwandter Industriezweige.**

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichs-Patente dargestellt

von **Dr. P. Friedlaender,**

Vorstand der chemischen Abteilung des K. K. Technolog. Gewerbemuseums in Wien.

Teil I: 1877-1887 M. 40,—; II: 1887-1890 M. 24,—; III: 1891-1894 M. 40,—;

IV: 1894-1897 M. 50,—; V: 1897-1900 M. 40,—; VI: 1900-1902 M. 50,—; VII: 1902-1904 M. 32,—.

## **Die Fabrikation der Bleichmaterialien.**

Von **Viktor Höbbling,**

K. K. technischem Rat, ständigem Mitglied des K. K. Patentamtes und Honorar-dozenten am K. K. technologischen Gewerbemuseum in Wien.

Mit 240 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

## **Die künstliche Seide.**

Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung.

Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur

bearbeitet von **Dr. Karl Süvern.**

**Zweite, vermehrte Auflage.**

Mit 61 Textfiguren und 4 Musterbeilagen. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

## **Die Mercerisation der Baumwolle**

mit spezieller Berücksichtigung der in- und ausländischen Patente.

Von **Paul Gardner,**

technischem Chemiker.

Mit 57 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

## **Kurze Anleitung zur Appretur-Analyse.**

Von **Dr. Wilhelm Massot,**

Lehrer a. d. preuß. höheren Fachschule f. Textilindustrie (Färberei- u. Appreturschule) Grefeld.

In Leinwand gebunden Preis M. 2,60.

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**

Verlag von Julius Springer in Berlin.

## Anilinschwarz

und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck.

Von

Dr. E. Noeltig,

Direktor der Städtischen Chemieschule und Geh. Regierungsrat, Abteilungsvorsitzendem  
in Mülhausen i. E.

Dr. A. Lehne,

im Kaiserlichen Patentamt.

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage.

Mit 13 Textfiguren und 23 Zeugdruckmustern und Ausfärbungen auf 4 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

### Tabellarische Übersicht

über die

## künstlichen organischen Farbstoffe

und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck.

Von Dr. Adolf Lehne,

Geh. Regierungsrat im Kaiserlichen Patentamt, Herausgeber der Färber-Zeitung.

Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern.

Vergriffen.

Erster Ergänzungsband:

Broschiert in 4 Lieferungen Preis M. 21,—; elegant in Halbleder gebunden M. 25,—.

Zweiter Ergänzungsband:

Broschiert in 3 Lieferungen Preis M. 18,—; elegant in Halbleder gebunden M. 22,—.

## Färber-Zeitung.

Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch.

Unter Mitwirkung von

Dr. Heinrich Lange,

Direktor der Königl. Färberei- und Appreturschule in Crefeld.

Herausgegeben von Dr. Adolf Lehne.

Jeden Monat 2 Hefte von je 16—20 Seiten Umfang.

Jedem Heft wird eine Tafel mit 8 Mustern beigegeben.

Preis des Jahrgangs von 24 Heften M. 16,—.

Die „Färber-Zeitung“ erfreut sich einer großen Beliebtheit unter dem ständig wachsenden Leserkreis. Durch regelmäßige Beiträge der namhaftesten Fachleute ist sie in den Stand gesetzt, rasch und zuverlässig über alle wichtigen Neuheiten auf dem Gebiete der Färberei und Druckerei zu berichten. Mit Vorliebe werden aber auch alte bewährte Farbstoffe usw. und Verfahren besprochen. Bei der Auswahl der Originalartikel hat die Färber-Zeitung in erster Linie die allgemeine Belehrung im Auge, während die Erläuterungen zur Musterbeilage den in der Praxis stehenden Färber und Koloristen über Einzelfragen, über die wichtigsten Eigenschaften der Farbstoffe und ihre Verwendung in rückhaltloser Weise aufklären sollen. Mancher zeitraubende und kostspielige Versuch und manche unangenehme Erfahrung wird auf diese Art dem einzelnen erspart bleiben. Außerdem bringt die Färber-Zeitung sorgfältige Referate aus den Fachzeitschriften und Patenten des In- und Auslandes, die für den Farbkonsumenten von Wert sind.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

## **Die Streichgarn- und Kunstwoll-Spinnerei**

in ihrer gegenwärtigen Gestalt.

Praktische Winke und Ratschläge im Gebiet dieser Industrie.

Von **Emil Hennig**,

Spinnerei-Direktor in Guben.

Mit 40 in den Text gedruckten Abbildungen. — In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

## **Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien, des Ammoniaks und verwandter Industriezweige.**

An der Hand der systematisch geordneten Patentliteratur dargestellt

von **Viktor Hölbling**,

K. K. technischem Rat, ständigem Mitglied des K. K. Patentamtes und Honorar-dozenten  
am K. K. technologischen Gewerbemuseum in Wien.

1895—1903.

Mit zahlreichen Textfiguren. — Preis M. 30,—; in Leinwand gebunden M. 32,40.

## **Praxis und Theorie der Leder-Erzeugung.**

Ein Leitfaden für Lohe-, Weiß-, Sämisch- und Glacé-Gerber

von **Josef Jettmar**,

Ing.-Chemiker, Fabrikdirektor und korresp. Sekretär des  
„Intern. Vereines der Lederindustrie-Chemiker“ für Österreich-Ungarn.

Mit 51 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

## **Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen.**

Von **H. R. Procter, F. I. C., F. C. S.**,

Professor für Lederindustrie am Yorkshire College in Leeds, Examiner für Lederindustrie  
in „The City and Guilds of London Technical Institute“ etc.

Deutsche Ausgabe bearbeitet von **Dr. Johannes Paessler**,

Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg in Sachsen.

Mit 30 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

## **Papierprüfung.**

Eine Anleitung zum Untersuchen von Papier.

Von **Wilhelm Herzberg**,

Professor, Vorsteher der Abteilung für papier- und textiltchnische Untersuchungen am  
Königlichen Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde.

Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 86 Textfiguren und 17 Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

## **Der Betriebs-Chemiker.**

Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes.

Von **Dr. Richard Dierbach**,

Fabrikdirektor.

Mit 117 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**